日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年 8月28日

出願番号 Application Number:

特願2002-249604

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 2 - 2 4 9 6 0 4]

出 願
Applicant(s):

人

大日本印刷株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 9月25日





【書類名】

特許願

【整理番号】

020565

【提出日】

平成14年 8月28日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01K 1/18

【発明者】

【住所又は居所】

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株

式会社内

【氏名】

小林 弘典

【特許出願人】

【識別番号】

000002897

【氏名又は名称】

大日本印刷株式会社

【代表者】

北島 義俊

【代理人】

【識別番号】

100101203

【弁理士】

【氏名又は名称】

山下 昭彦

【電話番号】

03-5524-2323

【選任した代理人】

【識別番号】

100104499

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 達人

【電話番号】

03-5524-2323

【手数料の表示】

ï

【予納台帳番号】

131924

【納付金額】

21,000円

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2001-340481

【出願日】

平成13年11月 6日

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105701

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性パターン形成体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、前記基材上に形成され、光触媒およびバインダを有し、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する光触媒含有層とからなるパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、

前記光触媒含有層上にパターン状にエネルギーを照射することにより、前記光 触媒含有層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡 れ性パターン形成工程と、

前記濡れ性パターンが形成された光触媒含有層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、親液性領域にのみ金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、

前記濡れ性パターンの親液性領域に付着した金属コロイド溶液を固化させて導 電性パターンとする導電性パターン形成工程と

を有することを特徴とする導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項2】 前記光触媒含有層が、エネルギー照射による光触媒の作用により分解され、これにより光触媒含有層上の濡れ性を変化させることができる分解物質を含むことを特徴とする請求項1に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項3】 前記光触媒含有層がフッ素を含み、前記光触媒含有層に対しエネルギーを照射した際に、前記光触媒の作用により前記光触媒含有層表面のフッ素含有量がエネルギー照射前に比較して低下するように前記光触媒含有層が形成されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項4】 前記光触媒含有層上へのエネルギー照射を行い、フッ素含有量を低下させた部位におけるフッ素含有量が、エネルギー照射されていない部分のフッ素含有量を100とした場合に10以下であることを特徴とする請求項3に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項5】 前記光触媒含有層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において 50° 以上であり、照射された部分において 40° 以下であることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項6】 前記バインダが、オルガノポリシロキサンを含有する層であることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項7】 前記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンであることを特徴とする請求項6記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項8】 前記オルガノポリシロキサンが、 $Y_nSiX(4-n)$ (ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシル基またはハロゲンを示す。nは0~3までの整数である。)で示される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする請求項6または請求項7に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項9】 基材と、前記基材上に形成され、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、前記光触媒処理層上に形成され、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する層である濡れ性変化層とからなるパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、

前記濡れ性変化層にパターン状にエネルギーを照射することにより、前記濡れ 性変化層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡れ 性パターン形成工程と、

前記濡れ性パターンが形成された濡れ性変化層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、親液性領域にのみ金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、

前記濡れ性パターンの親液性領域に付着した金属コロイド溶液を固化させて導 電性パターンとする導電性パターン形成工程と

を有することを特徴とする導電性パターン形成体の製造方法。

3/

【請求項10】 前記濡れ性変化層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることを特徴とする請求項9に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項11】 前記濡れ性変化層が、オルガノポリシロキサンを含有する層であることを特徴とする請求項9または請求項10に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項12】 前記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンであることを特徴とする請求項11記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項13】 前記オルガノポリシロキサンが、 $Y_nSiX(4-n)$ (ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシル基またはハロゲンを示す。nは $0\sim3$ までの整数である。)で示される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする請求項11または請求項12に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項14】 基材と、前記基材上に形成され、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、前記光触媒処理層上に形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される層である分解除去層とからなるパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、

前記分解除去層にパターン状にエネルギーを照射することにより、前記分解除 去層上に分解除去パターンを形成する分解除去パターン形成工程と、

前記分解除去パターンが形成された分解除去層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、パターン状に金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、

前記パターン状に付着した金属コロイド溶液を固化させて導電性パターンとする 導電性パターン形成工程と

を有することを特徴とする導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項15】 前記分解除去層に対する液体の接触角と、前記分解除去層が分解されて露出する光触媒処理層に対する液体の接触角とが異なるものであることを特徴とする請求項14に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項16】 前記分解除去層が、自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロジェット膜、もしくは交互吸着膜のいずれかであることを特徴とする請求項14または請求項15に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項17】 前記分解除去層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることを特徴とする請求項14から請求項16までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項18】 前記導電性パターン形成工程後に、導電性パターン部が 形成されていない非導電性パターン部を除去する非画線部除去工程を有すること を特徴とする請求項1から請求項17までのいずれかの請求項に記載の導電性パ ターン形成体の製造方法。

【請求項19】 前記非画線部除去工程が、前記非導電性パターン部をアルカリ溶液により除去する工程であることを特徴とする請求項18に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項20】 前記光触媒が、酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化タングステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、および酸化鉄(Fe_2O_3)から選択される1種または2種以上の物質であることを特徴とする請求項1から請求項19までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項21】 前記光触媒が酸化チタン(TiO₂)であることを特徴とする請求項20記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項22】 前記光触媒含有層表面のフッ素の含有量を、X線光電子 分光法で分析して定量化すると、Ti元素を100とした場合に、フッ素元素が 500以上となる比率でフッ素元素が光触媒含有層表面に含まれている光触媒含 有層を有することを特徴とする請求項21記載の導電性パターン形成体の製造方 法。

【請求項23】 前記エネルギー照射が、光触媒を加熱しながらなされることを特徴とする請求項1から請求項22までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項24】 前記金属コロイド溶液が、銀コロイド水溶液または金コロイド水溶液であることを特徴とする請求項1から請求項23までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項25】 前記金属コロイド溶液塗布工程における金属コロイド溶液の塗布が、ディップコーティング法またはスピンコーティング法であることを特徴とする請求項1から請求項24までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項26】 前記金属コロイド溶液塗布工程における金属コロイド溶液の塗布が、ノズル吐出法であることを特徴とする請求項1から請求項24までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項27】 前記ノズル吐出法が、インクジェット法であることを特徴とする請求項26に記載の導電性パターン形成体の製造方法。

【請求項28】 基材と、前記基材上に形成されたエネルギー照射部分の 濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する層であり、かつ少なくとも光触 媒およびバインダを含有する光触媒含有層と、前記光触媒含有層上に、パターン 状に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有する ことを特徴とする導電性パターン形成体。

【請求項29】 基材と、前記基材上にパターン状に形成された、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する層であり、かつ少なくとも光触媒およびバインダを含有する光触媒含有層と、前記光触媒含有層上に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体。

【請求項30】 前記光触媒含有層が、エネルギー照射による光触媒の作用により分解され、これにより光触媒含有層上の濡れ性を変化させることができる分解物質を含むことを特徴とする請求項28または請求項29に記載の導電性

6/

パターン形成体。

【請求項31】 前記光触媒含有層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることを特徴とする請求項28から請求項30までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体。

【請求項32】 基材と、前記基材上に少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、前記光触媒処理層上に、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する濡れ性変化層と、前記濡れ性変化層上にパターン状に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体。

【請求項33】 基材と、前記基材上に少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、前記光触媒処理層上にパターン状に形成された、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する濡れ性変化層と、前記濡れ性変化層上に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体。

【請求項34】 基材と、前記基材上にパターン状に形成された、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、前記光触媒処理層上に形成されたエネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する濡れ性変化層と、前記濡れ性変化層上に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体。

【請求項35】 前記濡れ性変化層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることを特徴とする請求項32から請求項34までのいずれかの請求項に記載の導電性パターン形成体。

【請求項36】 基材と、前記基材上に少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、前記光触媒処理層上に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される層である分解除去層と、前記分解除去層が分解除去された光触媒処理層上にパターン状に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体。

7/

【請求項37】 前記分解除去層が、自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロジェット膜、もしくは交互吸着膜のいずれかであることを特徴とする請求項36に記載の導電性パターン形成体。

【請求項38】 前記分解除去層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることを特徴とする請求項36または請求項37に記載の導電性パターン形成体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント基板等の各種高精細な電気回路といった用途に用いることが可能な導電性パターン形成体の製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来、高精細な導電性パターン形成体、例えばプリント基板の製造に際しては、一般的には、基板表面に銅を全面にめっきして形成した銅張積層板に、ドライフィルム等のフォトレジストをラミネートした後、フォトマスク等を用いてパターン露光を行い、現像することにより形成される。

[0003]

しかしながら、このようなフォトリソグラフィー法を用いた方法では、基板上への金属のめっき、フォトレジスト層の形成、露光、現像等の種々の工程を経る必要があり、製造方法が煩雑であり、コスト面で問題が生じる場合があった。また、現像時に多量に生じる廃液は有害なものであり、外部に排出するためには処理を行う必要がある等の環境面での問題もあった。

$[0\ 0\ 0\ 4]$

また、スクリーン印刷を用いる方法によりプリント基板を製造する方法もあるが、精度面での問題があり、高精細な導電性パターンの製造に適用することはできなかった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、高精細なパターンを形成することが可能であり、かつ簡便な工程で形成が可能であり、さらに廃液処理といった問題のない導電性パターンの製造方法を提供することを主目的とするものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は請求項1において、基材と、上記基材上に形成され、光触媒およびバインダを有し、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する光触媒含有層とからなるパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、上記光触媒含有層上にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記光触媒含有層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡れ性パターン形成工程と、上記濡れ性パターンが形成された光触媒含有層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、親液性領域にのみ金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、上記濡れ性パターンの親液性領域に付着した金属コロイド溶液を固化させて導電性パターンとする導電性パターン形成工程とを有することを特徴とする導電性パターン形成体の製造方法を提供する。

[0007]

本発明によれば、例えばディップコート法等を用いて金属コロイド溶液を全面に付着させる処理を行うことにより、容易に金属コロイド溶液を光触媒含有層上にパターン状に形成することが可能であり、これを固化させれば高精細な導電性パターンとすることができる。よって、簡便な工程で精度良く高精細な導電性パターンを形成することができるので、低コストで高精細な導電性パターンを形成することができる。

[0008]

上記請求項1に記載の発明においては、請求項2に記載するように、上記光触 媒含有層が、エネルギー照射による光触媒の作用により分解され、これにより光 触媒含有層上の濡れ性を変化させることができる分解物質を含んでいてもよい。 本発明においては、光触媒の作用による光触媒含有層の濡れ性の変化が、バイン ダの材質に起因するものであってもよいが、このように光触媒の作用により分解 される分解物質を、光触媒含有層に含有させることによりその表面の濡れ性をパ ターン状に変化させてもよい。

[0009]

上記請求項1または請求項2に記載された発明においては、請求項3に記載するように、上記光触媒含有層がフッ素を含み、上記光触媒含有層に対しエネルギーを照射した際に、上記光触媒の作用により上記光触媒含有層表面のフッ素含有量がエネルギー照射前に比較して低下するように上記光触媒含有層が形成されていることが好ましい。光触媒含有層がフッ素を含み、かつエネルギーの照射により光触媒含有層表面のフッ素の量が低下するものであれば、光触媒含有層表面の濡れ性をエネルギーの照射により大きく変換することが可能となる。したがって、金属コロイド溶液を全面に塗布した場合であっても、親液性領域のみに付着させるようにすることが可能となるからである。

[0010]

上記請求項3に記載された発明においては、請求項4に記載するように、上記 光触媒含有層上へのエネルギー照射を行い、フッ素含有量を低下させた部位にお けるフッ素含有量が、エネルギー照射されていない部分のフッ素含有量を100 とした場合に10以下であることが好ましい。光触媒含有層内におけるフッ素の 量がこの程度低下するものであれば、撥液性領域と親液性領域との間での濡れ性 の差異を充分とすることができるので、このような濡れ性パターン全面に金属コ ロイド溶液を塗布した場合であっても、親液性領域上にのみ金属コロイド溶液を 付着させることができるからである。

[0011]

上記請求項1から請求項4までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項5に記載するように、上記光触媒含有層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることが好ましい。光触媒含有層上におけるエネルギーが照射されていない部分である撥液性領域と、照射された部

分である親液性領域との濡れ性が、上述したような範囲内に無い場合は、金属コロイド溶液を全面に塗布した場合に、親液性領域のみに金属コロイド溶液を付着させることができない可能性があるからである。

[0.012]

上記請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項6に記載するように、上記バインダが、オルガノポリシロキサンを含有する層であることが好ましい。本発明において、光触媒含有層に要求される特性としては、エネルギーが照射されていない場合は撥液性であり、エネルギーが照射された場合は接触する光触媒含有層中の光触媒の作用により親液性となるといった特性である。このような特性を光触媒含有層に付与する材料として、オルガノポリシロキサンを用いることが好ましいからである。

[0013]

上記請求項6に記載された発明においては、請求項7に記載するように、上記 オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンであ ることが好ましい。このようにフルオロアルキル基を含有するものであれば、エ ネルギー照射部分と未照射部分との濡れ性の差を大きくすることが可能となるか らである。

[0014]

上記請求項6または請求項7に記載された発明においては、請求項8に記載するように、上記オルガノポリシロキサンが、 $Y_nSiX_{(4-n)}$ (ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシル基またはハロゲンを示す。nは $0\sim3$ までの整数である。)で示される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンを用いることにより、上述したような濡れ性の変化に対する特性を発揮することができるからである。

[0015]

また、本発明は請求項9に記載するように、基材と、上記基材上に形成され、 少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に形成され 、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する層である濡れ性変化層とからなるパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、上記濡れ性変化層にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記濡れ性変化層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡れ性パターン形成工程と、上記濡れ性パターンが形成された濡れ性変化層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、親液性領域にのみ金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、上記濡れ性パターンの親液性領域に付着した金属コロイド溶液を固化させて導電性パターンとする導電性パターン形成工程とを有することを特徴とする導電性パターン形成体の製造方法を提供する。

[0016]

本発明によれば、上記濡れ性変化層を有することから、親液性領域にのみ金属コロイド溶液を付着させることが可能となり、高精細な導電性パターンを形成することが可能となる。また、上記導電性パターンが上記濡れ性変化層上に形成されることから、直接光触媒処理層と導電性パターンとが接触せず、導電性パターンが光触媒の影響を経時的に受ける可能性が少ないことから、高品質な導電性パターン形成体を製造することが可能となるのである。

$[0\ 0\ 1\ 7\]$

上記請求項9に記載の発明においては、請求項10に記載するように、濡れ性変化層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることが好ましい。濡れ性変化層上におけるエネルギーが照射されていない部分である撥液性領域と、照射された部分である親液性領域との濡れ性が、上述したような範囲内に無い場合は、金属コロイド溶液を全面に塗布した場合に、親液性領域のみに金属コロイド溶液を付着させることができない可能性があるからである。

$[0\ 0\ 1\ 8]$

上記請求項9または10に記載の発明においては、請求項11に記載するように、上記濡れ性変化層が、オルガノポリシロキサンを含有する層であることが好

ましい。本発明において、濡れ性変化層に要求される特性としては、エネルギーが照射されていない場合は撥液性であり、エネルギーが照射された場合は親液性となるといった特性である。このような特性を濡れ性変化層に付与する材料として、オルガノポリシロキサンを用いることが好ましいからである。

[0019]

上記請求項11に記載された発明においては、請求項12に記載するように、 上記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサン であることが好ましい。このようにフルオロアルキル基を含有するものであれば 、エネルギー照射部分と未照射部分との濡れ性の差を大きくすることが可能とな るからである。

[0020]

上記請求項11または請求項12に記載された発明においては、請求項13に記載するように、上記オルガノポリシロキサンが、 $Y_nSiX_{(4-n)}$ (ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシル基またはハロゲンを示す。nは $0\sim3$ までの整数である。)で示される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。このようなオルガノポリシロキサンを用いることにより、上述したような濡れ性の変化に対する特性を発揮することができるからである。

[0021]

また、本発明は請求項14に記載するように、基材と、上記基材上に形成され、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される層である分解除去層とからなるパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、上記分解除去層にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記分解除去層上に分解除去パターンを形成する分解除去パターン形成工程と、上記分解除去パターンが形成された分解除去層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、パターン状に金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、上記パターン状に付着した金属コロイド溶液を固化させて導電性パターンとす

る導電性パターン形成工程とを有することを特徴とする形成体の製造方法を提供する。

[0022]

本発明によれば、上記分解除去層を有することにより、エネルギー照射に伴う 光触媒の作用により、エネルギー照射部の分解除去層が分解除去され、表面に凹 凸を形成することが可能となるのである。この凹凸を利用して、例えばインクジ ェット法等により、容易に金属コロイド溶液を塗布することが可能となり、高精 細な導電性パターン形成体を製造することが可能となるのである。

[0023]

上記請求項14に記載の発明においては、請求項15に記載するように、上記分解除去層に対する液体の接触角と、上記分解除去層が分解されて露出する光触媒処理層に対する液体の接触角とが異なるものであることが好ましい。これにより、上記分解除去層上におけるエネルギーが照射されていない分解除去層が残存する部分を撥液性領域、エネルギーが照射されて基材が露出した部分を親液性領域とすることが可能となり、上記凹凸だけでなく、濡れ性の差も利用することが可能となり、より高精細な導電性パターン形成体を製造することが可能となるからである。

[0024]

また、上記請求項14または請求項15に記載の発明においては、請求項16 に記載するように、上記分解除去層が、自己組織化単分子膜、ラングミュアーブ ロジェット膜、もしくは交互吸着膜のいずれかであることが好ましい。上記分解 除去層が、上記の膜であることにより、比較的強度の高い欠陥のない膜を形成す ることが可能となるからである。

[0025]

上記請求項14から請求項16までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項17に記載するように、上記分解除去層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることが好ましい。上記金属コロイド溶液に対する接触角が、上述したような範囲内に無い場合は、例えば金属コロ

イド溶液を全面に塗布した場合に、親液性領域のみに金属コロイド溶液を付着させることができない可能性があるからである。

[0026].

上記請求項1から請求項17までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項18に記載するように、上記導電性パターン形成工程後に、導電性パターン部が形成されていない非導電性パターン部を除去する非画線部除去工程を有していてもよい。上記光触媒含有層、濡れ性変化層、または分解除去層が、導電性の材料により形成されている場合には、導電性パターンを有していても、導電性パターン形成体とすることが困難であることから、この導電性パターン部が形成されていない非導電性パターン部を除去することにより、絶縁性の基材を露出させ、導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

[0027]

上記請求項18に記載の発明においては、請求項19に記載するように、上記 非画線部除去工程が、上記非導電性パターン部をアルカリ溶液により除去する工程であることが好ましい。これにより、容易に上記非導電性パターン部を除去することが可能となり、製造効率やコストの面から好ましいからである。

[0028]

上記請求項1から請求項19までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項20に記載するように、上記光触媒が、酸化チタン(TiO_2)、酸化 亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化タングステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、および酸化 鉄(Fe_2O_3)から選択される1種または2種以上の物質であることが好ましく、中でも請求項21に記載するように、上記光触媒が酸化チタン(TiO_2)であることが好ましい。これは、二酸化チタンのバンドギャップエネルギーが高いため光触媒として有効であり、かつ化学的にも安定で毒性もなく、入手も容易だからである。

[0029]

上記請求項21に記載された発明においては、請求項22に記載するように、 上記光触媒含有層表面のフッ素の含有量を、X線光電子分光法で分析して定量化 すると、Ti元素を100とした場合に、フッ素元素が500以上となる比率でフッ素元素が光触媒含有層表面に含まれている光触媒含有層を有することが好ましい。

[0030]

フッ素元素の含有量が多ければ、撥液性領域の撥液性も高くなり、金属コロイド溶液を全面に塗布した際の撥液性領域上の金属コロイド溶液の除去がスムースであるため、親液性領域のみに金属コロイド溶液を塗布することが可能となるからである。

[0031]

上記請求項1から請求項22までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項23に記載するように、上記エネルギー照射が、光触媒を加熱しながらなされることが好ましい。上記エネルギー照射の際に、光触媒を加熱することにより、光触媒の効果をより高めることが可能となり、効率よく導電性パターン形成体を形成することが可能となるからである。

[0032]

上記請求項1から請求項23までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項24に記載するように、上記金属コロイド溶液が、銀コロイド水溶液または金コロイド水溶液であることが好ましい。

[0033]

また、上記請求項1から請求項24までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項25に記載するように、上記金属コロイド溶液塗布工程における金属コロイド溶液の塗布が、ディップコーティング法またはスピンコーティング法であってもよい。

[0034]

また上記請求項1から請求項24までのいずれかの請求項に記載された発明に おいては、請求項26に記載するように、上記金属コロイド溶液塗布工程におけ る金属コロイド溶液の塗布が、ノズル吐出法であってもよく、その中でも請求項 27に記載するように、上記ノズル吐出法がインクジェット法であることが好ま しい。



[0035]

また、本発明は請求項28に記載するように、基材と、上記基材上に形成されたエネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する層であり、かつ少なくとも光触媒およびバインダを含有する光触媒含有層と、上記光触媒含有層上に、パターン状に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体を提供する。本発明によれば、上記光触媒含有層を有することにより、容易に親液性領域のみに金属コロイド溶液を塗布することが可能となり、また高精細な導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

[0036]

また、本発明は請求項29に記載するように、基材と、上記基材上にパターン 状に形成された、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に 変化する層であり、かつ少なくとも光触媒およびバインダを含有する光触媒含有 層と、上記光触媒含有層上に金属コロイド溶液を固化させることにより形成され た金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体を提供する。本 発明によれば、上記光触媒含有層を有することにより、容易に濡れ性の差を利用 して導電性パターンを形成することが可能となり、低コストな導電性パターン形 成体とすることが可能となるからである。また、上記光触媒含有層がパターン状 に形成されており、導電性パターン以外の部分は、絶縁性の基材が露出している ことから、上記光触媒含有層が導電性であっても、導電性パターン形成体とする ことが可能となるのである。

[0037]

上記請求項28または請求項29に記載の発明においては、請求項30に記載するように、上記光触媒含有層が、エネルギー照射による光触媒の作用により分解され、これにより光触媒含有層上の濡れ性を変化させることができる分解物質を含むものであってもよい。本発明においては、光触媒の作用による光触媒含有層の濡れ性の変化が、バインダの材質に起因するものであってもよいが、このように光触媒の作用により分解される分解物質を、光触媒含有層に含有させることによりその表面の濡れ性をパターン状に変化させるものであってもよい。



[0038]

上記請求28から請求項30までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項31に記載するように、上記光触媒含有層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることが好ましい。上記光触媒含有層上におけるエネルギーが照射されていない部分である撥液性領域と、照射された部分である親液性領域との濡れ性が、上述したような範囲内に無い場合は、金属コロイド溶液を全面に塗布した場合に、親液性領域のみに金属コロイド溶液を付着させることができない可能性があるからである。

[0039]

また、本発明は請求項32に記載するように、基材と、上記基材上に少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する濡れ性変化層と、上記濡れ性変化層上にパターン状に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体を提供する。本発明によれば、上記濡れ性変化層を有することにより、容易に濡れ性の差を利用して、金属コロイド溶液をパターン状に高精細に付着させることが可能となる。また、上記光触媒処理層および導電性パターンが直接接触しないことから、経時的に導電性パターンが光触媒の影響を受ける可能性が低く、高品質な導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

$[0\ 0\ 4\ 0]$

また、本発明は請求項33に記載するように、基材と、上記基材上に少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上にパターン状に形成された、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する濡れ性変化層と、上記濡れ性変化層上に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体を提供する。

([0 0 4 1]

本発明によれば、上記濡れ性変化層を有することにより、容易に濡れ性の差を



利用して、金属コロイド溶液をパターン状に高精細に付着させることが可能となる。また、上記光触媒処理層および導電性パターンが直接接触しないことから、経時的に導電性パターンが光触媒の影響を受ける可能性が低く、高品質な導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。さらに、上記濡れ性変化層がパターン状に形成されており、導電性パターン以外の部分は、比較的絶縁性の光触媒処理層が露出していることから、上記濡れ性変化層が導電性であっても、導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

[0042]

また、本発明は請求項34に記載するように、基材と、上記基材上にパターン 状に形成された、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処 理層上に形成されたエネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向 に変化する濡れ性変化層と、上記濡れ性変化層上に金属コロイド溶液を固化させ ることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン 形成体を提供する。

[0043]

本実施態様によれば、上記濡れ性変化層を有することにより、容易に濡れ性の差を利用して、金属コロイド溶液をパターン状に高精細に付着させることが可能となる。また、上記光触媒含有層がパターン状に形成され、その上に濡れ性変化層および導電性パターンが形成されていることから、導電性パターン以外の部分は、比較的絶縁性の基材が露出しており、上記濡れ性変化層および光触媒処理層が導電性であっても、導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

$[0\ 0\ 4\ 4]$

上記請求項32から請求項34までのいずれかの請求項に記載の発明においては、請求項35に記載するように、上記濡れ性変化層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることが好ましい。上記濡れ性変化層上におけるエネルギーが照射されていない部分である撥液性領域と、照射された部分である親液性領域との濡れ性が、上述したような範囲内に無い場合は、金属コロイド溶液を全面に塗布した場合に、親液性領域のみに金属コロイド溶液

を付着させることができない可能性があるからである。

[0045]

また、本発明は請求項36に記載するように、基材と、上記基材上に少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される層である分解除去層と、上記分解除去層が分解除去された光触媒処理層上にパターン状に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とする導電性パターン形成体を提供する。

[0046]

本発明によれば、上記分解除去層を有することにより、上記エネルギー照射に伴う光触媒の作用により、表面に凹凸を形成することができ、例えばインクジェット法等により、容易に金属コロイド溶液を付着させることが可能となり、容易に製造可能な導電性パターン形成体とすることができる。

[0047]

また上記請求項36に記載の発明においては、請求項37に記載するように、 上記分解除去層が、自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロジェット膜、もし くは交互吸着膜のいずれかであることが好ましい。上記分解除去層が、上記の膜 であることにより、比較的強度の高い欠陥のない膜とすることが可能となるから である。

[0048]

上記請求項36または請求項37に記載の発明においては、請求項38に記載するように、上記分解除去層上における金属コロイド溶液に対する接触角が、エネルギーが照射されていない部分において50°以上であり、照射された部分において40°以下であることが好ましい。これにより、上記表面の凹凸だけではなく、濡れ性の差も利用することが可能となることから、より高精細な導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

[0049]

【発明の実施の形態】

本発明は、導電性パターン形成体の製造方法および導電性パターン形成体に関

するものである。以下、それぞれについて説明する。

$[0\ 0\ 5\ 0]$

A. 導電性パターン形成体の製造方法

まず、本発明の導電性パターン形成体の製造方法について説明する。本発明の 導電性パターン形成体の製造方法は、3つの実施態様がある。以下、それぞれの 実施態様についてわけて説明する。

[0051]

1. 第一実施態様

まず、本発明の導電性パターン形成体の製造方法の第一実施態様について説明 する。本発明の導電性パターン形成体の製造方法の第一実施態様は、

基材と、上記基材上に形成され、光触媒およびバインダを有し、エネルギー照 射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する光触媒含有層とからな るパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、

上記光触媒含有層上にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記光 触媒含有層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡 れ性パターン形成工程と、

上記濡れ性パターンが形成された光触媒含有層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、親液性領域にのみ金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、

上記濡れ性パターンの親液性領域に付着した金属コロイド溶液を固化させて導電性パターンとする導電性パターン形成工程と

を有することを特徴とするものである。

[0052]

このように、本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法においては、光触媒含有層に対してパターン状にエネルギー照射することにより、光触媒含有層中の光触媒の作用により、その表面の濡れ性が変化し、この濡れ性の変化した部分、すなわち親液性領域によるパターンが光触媒含有層表面に形成される。したがって、パターン形成に際してエネルギー照射後の現像・洗浄等の後処理が不要となるので、従来より少ない工程で、かつ安価に濡れ性の異なるパターンを形成す

ることができる。そして、この光触媒含有層上の濡れ性パターンに対して、金属コロイド溶液を塗布することにより上記親液性領域のパターン上にのみ金属コロイド溶液を付着させることができ、これを固化させることにより容易に導電性パターンを形成することができる。

[0053]

このような、本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法について、図面を 用いて具体的に説明する。図1は、本実施態様の導電性パターン形成体の製造方 法の一例を示すものである。

[0054]

この例においては、まず、基材 1 上に光触媒含有層 2 が形成されてなるパターン形成体用基板 3 を調製する(図 1 (a)参照、パターン形成体用基板調製工程)。

[0055]

次に、図1 (b) に示すように、パターン形成体用基板3の光触媒含有層2側に、必要とされるパターンが描かれたフォトマスク4を配置し、これを介して紫外光5を照射する。これにより、図1 (c) に示すように、光触媒含有層2表面に親液性領域6 および撥液性領域7 とからなる濡れ性パターンが形成される(濡れ性パターン形成工程)。

[0056]

そして、上記パターン形成体用基板3上に金属コロイド溶液を全面に塗布することにより、親液性領域6上にのみ金属コロイド溶液を付着させ(金属コロイド溶液塗布工程)、その後、これを硬化させることにより、導電性パターン8が光触媒含有層2上に形成された導電性パターン形成体9を得ることができる。

[0057]

このような本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法について、各工程毎に詳細に説明する。

[0058]

(1) パターン形成体用基板調製工程

本実施態様におけるパターン形成体用基板調製工程は、基材上に、光触媒およ

びバインダを含有する光触媒含有層が形成されたパターン形成体用基板を調製する工程である。

[0059]

この工程で製造されるパターン形成体用基板は、このように、少なくとも光触 媒含有層と基材とを有するものであり、通常は基材上に所定の方法で形成された 薄膜状の光触媒含有層が形成されてなるものである。

[0060]

(光触媒含有層)

本実施態様に用いられる光触媒含有層は、光触媒とバインダとからなり、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する光触媒含有層である。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

このように、エネルギー照射により液体との接触角が低下するように濡れ性が変化する光触媒含有層とし、後述するようにエネルギーのパターン照射を行うことにより、容易に濡れ性をパターン状に変化させ、液体との接触角の小さい親液性領域のパターンを形成することが可能となる。したがって、効率的に導電性パターン形成体が製造でき、低コストで導電性パターン形成体を得ることができる

[0062]

ここで、親液性領域とは、液体との接触角が小さい領域であり、後述する金属 コロイド溶液に対する濡れ性の良好な領域をいうこととする。また、撥液性領域 とは、液体との接触角が大きい領域であり、金属コロイド溶液に対する濡れ性が 悪い領域をいうこととする。

[0063]

上記光触媒含有層は、エネルギー照射していない部分、すなわち撥液性領域においては、金属コロイド溶液に対する接触角が50°以上、好ましくは60°以上、特に70°以上であることが好ましい。これは、エネルギー照射していない部分は、本実施態様においては撥液性が要求される部分であることから、液体との接触角が小さい場合は、撥液性が十分でなく、後述する金属コロイド溶液塗布

工程において金属コロイド溶液を全面に塗布した場合に、導電性パターンを形成 しない領域にまで金属コロイド溶液が残存する可能性が生じるため好ましくない からである。

[0064]

また、上記光触媒含有層は、エネルギー照射された部分、すなわち親液性領域においては、金属コロイド溶液に対する接触角が40°以下、好ましくは30°以下、特に20°以下であることが好ましい。エネルギー照射された部分、すなわち親液性領域における金属コロイド溶液との接触角が高い場合は、後述する金属コロイド溶液の全面塗布に際して、親液性領域においても金属コロイド溶液をはじいてしまう可能性があり、親液性領域上に金属コロイド溶液をパターニングすることが難しくなる可能性があるからである。

[0065]

なお、ここでいう液体との接触角は、種々の表面張力を有する液体との接触角を接触角測定器(協和界面科学(株)製CA-Z型)を用いて測定(マイクロシリンジから液滴を滴下して30秒後)し、その結果から、もしくはその結果をグラフにして得たものである。また、この測定に際して、種々の表面張力を有する液体としては、純正化学株式会社製のぬれ指数標準液を用いた。

$[0\ 0\ 6\ 6]$

また、本実施態様において上述したような光触媒含有層を用いた場合、この光触媒含有層中にフッ素が含有され、さらにこの光触媒含有層表面のフッ素含有量が、光触媒含有層に対しエネルギーを照射した際に、上記光触媒の作用によりエネルギー照射前に比較して低下するように上記光触媒含有層が形成されていてもよく、またエネルギー照射による光触媒の作用により分解され、これにより光触媒含有層上の濡れ性を変化させることができる分解物質を含むように上記光触媒含有層が形成されていてもよい。

[0067]

上述したような光触媒含有層における、後述するような二酸化チタンに代表される光触媒の作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応、あるいは、酸素、水の存在下で

生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられている。本実施態様においては、このキャリアが光触媒含有層内のバインダ化合物に作用を及ぼし、その表面の濡れ性を変化させるものであると考えられる。

[0068]

以下、このような光触媒含有層を構成する、光触媒、バインダ、およびその他 の成分について説明する。

[0069]

a. 光触媒

まず、本実施態様で使用する光触媒について説明する。本実施態様で使用する光触媒としては、光半導体として知られる例えば二酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化タングステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、および酸化鉄(Fe_2O_3)を挙げることができ、これらから選択して1種または2種以上を混合して用いることができる。

[0070]

本実施態様においては、特に二酸化チタンが、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性もなく、入手も容易であることから好適に使用される。 二酸化チタンには、アナターゼ型とルチル型があり本実施態様ではいずれも使用することができるが、アナターゼ型の二酸化チタンが好ましい。アナターゼ型二酸化チタンは励起波長が380nm以下にある。

[0071]

このようなアナターゼ型二酸化チタンとしては、例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(石原産業(株)製STS-02(平均粒径7nm)、石原産業(株)製ST-K01)、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(日産化学(株)製TA-15(平均粒径12nm))等を挙げることができる。

[0072]

光触媒の粒径は小さいほど光触媒反応が効果的に起こるので好ましく、平均粒径か50nm以下が好ましく、20nm以下の光触媒を使用するのが特に好ましい。

[0073]

本実施態様に用いられる光触媒含有層中の光触媒の含有量は、 $5\sim60$ 重量%、好ましくは $20\sim40$ 重量%の範囲で設定することができる。また、光触媒含有層の厚みは、 $0.05\sim10~\mu$ mの範囲内が好ましい。

[0074]

b. バインダ

次に、本実施態様に使用するバインダについて説明する。本実施態様においては、光触媒含有層上の濡れ性の変化をバインダ自体に光触媒が作用することにより行う場合(第1の形態)と、エネルギー照射による光触媒の作用により分解され、これにより光触媒含有層上の濡れ性を変化させることができる分解物質を光触媒含有層に含有させることにより変化させる場合(第2の形態)と、これらを組み合わせることにより行う場合(第3の形態)の三つ形態に分けることができる。上記第1の形態および第3の形態において用いられるバインダは、光触媒の作用により光触媒含有層上の濡れ性を変化させることができる機能を有する必要があり、上記第2の形態では、このような機能は特に必要ない。

[0075]

以下、まず第2の形態に用いられるバインダ、すなわち光触媒の作用により光 触媒含有層上の濡れ性を変化させる機能を特に必要としないバインダについて説 明し、次に第1の形態および第3の形態に用いられるバインダ、すなわち光触媒 の作用により光触媒含有層上の濡れ性を変化させる機能を有するバインダについ て説明する。

[0076]

上記第2の形態に用いられる、光触媒の作用により光触媒含有層上の濡れ性を変化させる機能を特に必要としないバインダとしては、主骨格が上記光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであれば特に限定されるものではない。具体的には、有機置換基を有しない、もしくは多少有機置換基を有するポリシロキサンを挙げることができ、これらはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等を加水分解、重縮合することにより得ることができる。

[0077]

このようなバインダを用いた場合は、添加剤として後述するエネルギー照射による光触媒の作用により分解され、これにより光触媒含有層上の濡れ性を変化させることができる分解物質を光触媒含有層中に含有させることが必須となる。

[0078]

次に、上記第1の形態および第3の形態に用いられる、光触媒の作用により光触媒含有層上の濡れ性を変化させる機能を必要とするバインダについて説明する。このようなバインダとしては、主骨格が上記の光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであって、光触媒の作用により分解されるような有機置換基を有するものが好ましく、例えば、(1) ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、(2) 撥水牲や撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

[0079]

上記の(1)の場合、一般式:

$Y_n S_i X_i (4-n)$

(ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシル基、アセチル基またはハロゲンを示す。nは0~3までの整数である。)

で示される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。なお、ここでYで示される基の炭素数は1~20の範囲内であることが好ましく、また、Xで示されるアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基であることが好ましい。

[0080]

また、バインダとして、特にフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンが 好ましく用いることができ、具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種 または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が挙げられ、一般にフッ素 系シランカップリング剤として知られたものを使用することができる。

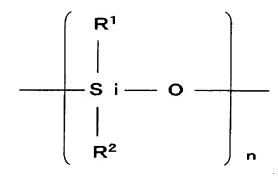
```
CF_3 (CF_2) _3CH_2CH_2Si (OCH_3) _3;
CF_3 (CF_2) _5CH_2CH_2Si (OCH_3) _3;
CF_3 (CF_2) _7CH_2CH_2Si (OCH_3) _3;
CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 9CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>) 3;
 (CF_3) <sub>2</sub> CF (CF_2) <sub>4</sub> CH_2 CH_2 Si (OCH_3) <sub>3</sub>;
 (CF<sub>3</sub>) <sub>2</sub> CF (CF<sub>2</sub>) <sub>6</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> S i (OCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>;
(CF<sub>3</sub>) <sub>2</sub> CF (CF<sub>2</sub>) <sub>8</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> S i (OCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>;
CF_3 (C_6H_4) C_2H_4Si (OCH_3)_3;
CF_3 (CF_2)_3 (C_6H_4) C_2H_4Si (OCH_3)_3;
CF_3 (CF_2)_5 (C_6H_4) C_2H_4Si (OCH_3)_3;
CF_3 (CF_2) 7 (C_6H_4) C_2H_4Si (OCH_3) 3;
CF_3 (CF_2) _3CH_2CH_2SiCH_3 (OCH_3) _2;
CF_3 (CF_2) _5CH_2CH_2SiCH_3 (OCH_3) _2;
CF_3 (CF_2) _7CH_2CH_2SiCH_3 (OCH_3) _2;
CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 9CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 2;
 (CF_3)_2CF_3(CF_2)_4CH_2CH_2SiCH_3_3(OCH_3)_2;
 (CF<sub>3</sub>) <sub>2</sub> CF (CF<sub>2</sub>) <sub>6</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> S i CH<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) <sub>2</sub>;
 (CF_3) 2 CF (CF_2) 8 CH_2 CH_2 Si CH_3 (OCH_3) 2;
CF_3 (C_6H_4) C_2H_4SiCH_3 (OCH_3) 2;
CF_3 (CF_2) 3 (C_6H_4) C_2H_4SiCH_3 (OCH_3) 2;
CF_3 (CF_2) 5 (C_6H_4) C_2H_4 S i CH_3 (OCH<sub>3</sub>) 2;
CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiCH<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>) 2;
CF_3 (CF_2) _3CH_2CH_2S_i (OCH_2CH_3) _3;
CF_3 (CF_2) _5CH_2CH_2S_i (OCH_2CH_3) _3;
CF<sub>3</sub> (CF<sub>2</sub>) 7CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 3;
CF_3 (CF_2) 9CH_2CH_2Si (OCH_2CH_3) 3;
CF_3 (CF_2) _7SO_2N (C_2H_5) C_2H_4CH_2Si (OCH_3) _3
  上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダとして
用いることにより、光触媒含有層のエネルギー未照射部の撥液性が大きく向上し
```

、金属コロイド溶液の付着を妨げる機能を発現する。

[0081]

また、上記の(2)の反応性シリコーンとしては、下記一般式で表される骨格をもつ化合物を挙げることができる。

【化1】



[0083]

ただし、nは2以上の整数であり、 R^1 , R^2 はそれぞれ炭素数 $1\sim 10$ の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基であり、モル比で全体の40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルである。また、 R^1 、 R^2 がメチル基のものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、モル比でメチル基が60%以上であることが好ましい。また、鎖末端もしくは側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基等の反応性基を有する。

[0084]

また、上記のオルガノポリシロキサンとともに、ジメチルポリシロキサンのような架橋反応をしない安定なオルガノシリコン化合物をバインダに混合してもよい。

[0085]

(分解物質)

上記第2の形態および第3の形態においては、さらにエネルギー照射による光 触媒の作用により分解され、これにより光触媒含有層上の濡れ性を変化させるこ とができる分解物質を光触媒含有層に含有させる必要がある。すなわち、バイン ダ自体に光触媒含有層上の濡れ性を変化させる機能が無い場合、およびそのような機能が不足している場合に、上述したような分解物質を添加して、上記光触媒含有層上の濡れ性の変化を起こさせる、もしくはそのような変化を補助させるようにするのである。

[0086]

このような分解物質としては、光触媒の作用により分解し、かつ分解されることにより光触媒含有層表面の濡れ性を変化させる機能を有する界面活性剤を挙げることができる。具体的には、日光ケミカルズ(株)製NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社製ZONYL FSN、FSO、旭硝子(株)製サーフロンS-141、145、大日本インキ化学工業(株)製メガファックF-141、144、ネオス(株)製フタージェントF-200、F251、ダイキン工業(株)製ユニダインDS-401、402、スリーエム(株)製フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコーン系の非イオン界面活性剤を挙げることができ、また、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもできる。

[0087]

また、界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソプレン等のオリゴマー、ポリマー等を挙げることができる。

[0088]

(フッ素の含有)

また、本実施態様においては、光触媒含有層がフッ素を含有し、さらにこの光 触媒含有層表面のフッ素含有量が、光触媒含有層に対しエネルギーを照射した際 に、上記光触媒の作用によりエネルギー照射前に比較して低下するように上記光 触媒含有層が形成されていることが好ましい。

[0089]

このような特徴を有する光触媒含有層であれば、エネルギーをパターン照射することにより、後述するように容易にフッ素の含有量の少ない部分からなるパターンを形成することができる。ここで、フッ素は極めて低い表面エネルギーを有するものであり、このためフッ素を多く含有する物質の表面は、臨界表面張力がより小さくなる。したがって、フッ素の含有量の多い部分の表面の臨界表面張力に比較してフッ素の含有量の少ない部分の臨界表面張力は大きくなる。これはすなわち、フッ素含有量の少ない部分はフッ素含有量の多い部分に比較して親液性領域となっていることを意味する。よって、周囲の表面に比較してフッ素含有量の少ない部分からなるパターンを形成することは、撥液性域内に親液性領域のパターンを形成することとなる。

[0090]

したがって、このような光触媒含有層を用いた場合は、エネルギーをパターン 照射することにより、撥液性領域内に親液性領域のパターンを容易に形成するこ とができるので、金属コロイド溶液を全面に塗布した場合でも、この親液性領域 のみに金属コロイド溶液を付着させ、導電性パターン形成体を形成することが容 易に可能となり、低コストで高精細な導電性パターンを形成することができる。

$[0\ 0\ 9\ 1]$

上述したような、フッ素を含む光触媒含有層中に含まれるフッ素の含有量としては、エネルギーが照射されて形成されたフッ素含有量が低い親液性領域におけるフッ素含有量が、エネルギー照射されていない部分のフッ素含有量を100とした場合に10以下、好ましくは5以下、特に好ましくは1以下であることが好ましい。

[0092]

このような範囲内とすることにより、エネルギー照射部分と未照射部分との親 液性に大きな違いを生じさせることができる。したがって、このような光触媒含 有層に導電性パターンを形成することにより、フッ素含有量が低下した親液性領 域のみに正確に導電性パターンを形成することが可能となり、精度良く導電性パ ターン形成体を得ることができるからである。なお、この低下率は重量を基準と したものである。

[0093]

このような光触媒含有層中のフッ素含有量の測定は、一般的に行われている種々の方法を用いることが可能であり、例えばX線光電子分光法(X-ray Photoele ctron Spectroscopy, ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも称される。)、蛍光X線分析法、質量分析法等の定量的に表面のフッ素の量を測定できる方法であれば特に限定されるものではない。

[0094]

また、本実施態様においては、光触媒として上述したように二酸化チタンが好適に用いられるが、このように二酸化チタンを用いた場合の、光触媒含有層中に含まれるフッ素の含有量としては、X線光電子分光法で分析して定量化すると、チタン(Ti)元素を100とした場合に、フッ素(F)元素が500以上、このましくは800以上、特に好ましくは1200以上となる比率でフッ素(F)元素が光触媒含有層表面に含まれていることが好ましい。

[0095]

フッ素 (F) が光触媒含有層にこの程度含まれることにより、光触媒含有層上における臨界表面張力を十分低くすることが可能となることから表面における撥液性を確保でき、これによりエネルギーをパターン照射してフッ素含有量を減少させたパターン部分における表面の親液性領域との濡れ性の差異を大きくすることができ、最終的に得られる導電性パターン形成体の精度を向上させることができるからである。

[0096]

さらに、このような導電性パターン形成体においては、エネルギーをパターン 照射して形成される親インク領域におけるフッ素含有量が、チタン(Ti)元素 を100とした場合にフッ素(F)元素が50以下、好ましくは20以下、特に 好ましくは10以下となる比率で含まれていることが好ましい。

[0097]

光触媒含有層中のフッ素の含有率をこの程度低減することができれば、導電性

パターンを形成するためには十分な親液性を得ることができ、上記エネルギーが 未照射である部分の撥液性との濡れ性の差異により、導電性パターンを精度良く 形成することが可能となり、利用価値の高い導電性パターン形成体を得ることが できる。

[0098]

c. 光触媒含有層の製造方法

上述したようにオルガノポリシロキサンをバインダとして用いた場合は、上記 光触媒含有層は、光触媒とバインダであるオルガノポリシロキサンとを必要に応 じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を基材上 に塗布することにより形成することができる。使用する溶剤としては、エタノー ル、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましい。塗布はスピンコート、スプレーコート、ディッブコート、ロールコート、ビードコート等の公知 の塗布方法により行うことができる。バインダとして紫外線硬化型の成分を含有 している場合、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより光触媒含有層を形成 することができる。

[0099]

(基材)

本実施態様においては、図1に示すように、パターン形成体用基板3は、少なくとも基材1とこの基材1上に形成された光触媒含有層2とを有するものである

[0100]

この際、用いられる基材を構成する材料は、後述する濡れ性パターン形成工程におけるエネルギーの照射方向や、得られる導電性パターン形成体が透明性を必要とするか等により適宜選択される。すなわち、光触媒含有層側から照射される場合は、特に基材に透明性は要求されないが、基材側からエネルギーが照射される場合は、基材が透明であることが必要となる。

[0101]

また本実施態様に用いられる基材は、可撓性を有するもの、例えば樹脂製フィルム等であってもよいし、可撓性を有さないもの、例えばガラス基板等であって

もよい。

[0102]

なお、基材表面と光触媒含有層との密着性を向上させるために、基材上にプライマー層を形成するようにしてもよい。このようなプライマー層としては、例えば、シラン系、チタン系のカップリング剤等を挙げることができる。

[0103]

(遮光部)

本実施態様に用いられるパターン形成体用基板には、パターン状に形成された 遮光部が形成されたものを用いても良い。このように遮光部を有する場合は、エネルギー照射に際して、フォトマスクを用いたり、レーザ光による描画照射を行う必要がない。したがって、パターン形成体用基板とフォトマスクとの位置合わせが不要であることから、簡便な工程とすることが可能であり、また描画照射に必要な高価な装置も不必要であることから、コスト的に有利となるという利点を有する。

[0104]

このような遮光部の形成位置としては、基材上に形成し、その上から光触媒含有層を形成する場合、すなわち基材と光触媒含有層との間に形成する場合と、基材の光触媒含有層が形成されていない側の表面にパターン状に形成する場合とがある。

[0105]

いずれの場合も、エネルギーの照射は、基材側からとなるが、全面に照射する ことにより光触媒含有層表面にパターン状に濡れ性パターンを形成することがで きる。

[0106]

このような遮光部の形成方法は、特に限定されるものではなく、遮光部の形成面の特性や、必要とするエネルギーに対する遮蔽性等に応じて適宜選択されて用いられる。

[0107]

例えば、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み1000~2000点程

度のクロム等の金属薄膜を形成し、この薄膜をパターニングすることにより形成されてもよい。このパターニングの方法としては、スパッタ等の通常のパターニング方法を用いることができる。

[0108]

また、樹脂バインダ中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等の遮光性粒子を含有させた層をパターン状に形成する方法であってもよい。用いられる樹脂バインダとしては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース等の樹脂を1種または2種以上混合したものや、感光性樹脂、さらにはO/Wエマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコーンをエマルジョン化したもの等を用いることができる。このような樹脂製遮光部の厚みとしては、0.5~10μmの範囲内で設定することができる。このよう樹脂製遮光部のパターニングの方法は、フォトリソ法、印刷法等一般的に用いられている方法を用いることができる。

[0109]

(2)濡れ性パターン形成工程

本実施態様においては、次に、上記光触媒含有層表面に、所定の方向からエネルギーをパターン照射することにより、上記光触媒含有層表面に親液性領域と撥液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡れ性パターン形成工程が行われる。

[0110]

なお、本実施態様でいうエネルギー照射(露光)とは、光触媒含有層表面の濡れ性を変化させることが可能ないかなるエネルギー線の照射をも含む概念であり、可視光の照射に限定されるものではない。

[0111]

通常このようなエネルギー照射に用いる光の波長は、400nm以下の範囲、 好ましくは380nm以下の範囲から設定される。これは、上述したように光触 媒含有層に用いられる好ましい光触媒が二酸化チタンであり、この二酸化チタン により光触媒作用を活性化させるエネルギーとして、上述した波長の光が好まし いからである。

[0112]

このようなエネルギー照射に用いることができる光源としては、水銀ランプ、 メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、その他種々の光源を 挙げることができる。

[0113]

上述したような光源を用い、フォトマスクを介したパターン照射により行う方法の他、エキシマ、YAG等のレーザを用いてパターン状に描画照射する方法を用いることも可能である。

$[0\ 1\ 1\ 4]$

また、エネルギー照射に際してのエネルギーの照射量は、光触媒含有層表面が 光触媒含有層中の光触媒の作用により光触媒含有層表面の濡れ性の変化が行われ るのに必要な照射量とする。

[0115]

この際、光触媒含有層を加熱しながらエネルギー照射することにより、感度を 上昇させることが可能となり、効率的な濡れ性の変化を行うことができる点で好 ましい。具体的には30%~80%の範囲内で加熱することが好ましい。

[0116]

本実施態様におけるエネルギー照射方向は、上述したように、基材が透明である場合は、基材側および光触媒含有層側のいずれの方向からフォトマスクを介したパターンエネルギー照射もしくはレーザの描画照射を行っても良い。一方、基材が不透明な場合は、光触媒含有層側からエネルギー照射を行なう必要があり、また遮光部を形成した場合は、基材側からエネルギー照射を行う必要がある。

[0117]

(3) 金属コロイド溶液塗布工程

本実施態様においては、次に、上記濡れ性パターンが形成されたパターン形成 体用基板表面に、金属コロイド溶液を全面に塗布することにより、親液性領域に のみ金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程が行われる。

[0118]

上記金属コロイド溶液の塗布は、光触媒含有層上に金属コロイド溶液を塗布することが可能であれば、その方法は特に限定されるものではなく、具体的にはディップコーティング法もしくはスピンコーティング法のような特性変化層全面に塗布する方法であってもよく、ノズル吐出法のように、目的とするパターン状に上記金属コロイド溶液を塗布する方法であってもよい。また、ノズル吐出法の中では製造効率が良好であること等からインクジェット法であることが好ましい。

[0119]

本実施態様に用いられる金属コロイド溶液の粘度は、1~100cps、好ましくは5~50cps、特に10~20cpsの範囲内であることが好ましく、またその濃度は、1~70wt%、好ましくは10~50wt%、特に20~30wt%の範囲内であることが好ましい。上記範囲より粘度および濃度が低い場合は、用途にもよるものではあるが、得られる金属パターンの膜厚が薄すぎるため実用に供することが困難となる場合があることから好ましくない。一方、上記範囲より粘度および濃度が高い場合は、このような金属コロイド溶液を全面に塗布した場合に、パターニングができなくなる可能性があることから好ましくない。

[0120]

さらに、上記金属コロイド溶液における表面張力は、20mN/m以上、好ましくは50mN/m以上、特に70mN/m以上であることが好ましい。表面張力が上記範囲より低い場合は、撥液性領域における接触角を大きくとることができない可能性があり、その結果撥液性領域にも金属コロイド溶液が残存する可能性があることから好ましくない。なお、この金属コロイド溶液の表面張力の上限に関しては、特に限定されるものではないが、80mN/m以下であることが好ましいといえる。

$[0 \ 1 \ 2 \ 1]$

このように、本実施態様に用いられる金属コロイド溶液としては、表面張力の大きな溶液であることが好ましい。これは、上述したように全面に塗布した際に親液性領域以外の撥液性領域に塗布された金属コロイド溶液が除去されるか、親液性領域に集まる必要があり、このためには、撥液性領域での金属コロイド溶液の接触角が大きい方が好ましいからである。このような観点から、本実施態様に

おいては水を媒体とした金属コロイド水溶液を用いることが好ましい。

[0122]

また、本実施態様において用いられる金属コロイド溶液に用いられる金属の種類としては、銀または金であることが好ましい。導電性が良好でありかつ耐腐食性を有するものだからである。

[0123]

したがって、本実施態様においては、金コロイド水溶液もしくは銀コロイド水溶液を用いることが好ましい。

[0124]

(4) 導電性パターン形成工程

本実施態様においては、最後に、上記光触媒含有層上の親液性領域に付着した 金属コロイド溶液を固化させて導電性パターンとする導電性パターン形成工程が 行われ、最終的にパターン形成体用基板を導電性パターン形成体にする。

[0125]

ここで用いられる固化方法としては加熱が最も一般的であり、100 \mathbb{C} ~ 70 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} \mathbb{C} の範囲内、好ましくは 250 \mathbb{C} ~ 500 \mathbb{C} の範囲内で加熱され、加熱時間としては、10 \mathbb{C} ~ 60 ~ 60 \mathbb{C} ~ 60 \mathbb{C} ~ 60 \mathbb{C} ~ 60 \mathbb{C} ~ 60 ~ 60 \mathbb{C} ~ 60 \sim

[0126]

(5) 非画線部除去工程

本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法においては、上記工程の他に、 導電性パターン部が形成されていない非導電性パターン部を除去する非画線部除 去工程を有していてもよい。上述した光触媒含有層が導電性である場合には、導 電性パターン形成体上に導電性パターンを有していても、導電性パターン形成体 とすることが困難であることから、上記非導電性パターン部の光触媒含有層を除 去することにより、基材を露出させ、導電性パターン形成体とするのである。こ の際、基材は上述した中でも絶縁性の材料であることが必要である。

[0 1 2 7]

ここで、導電性パターン部とは、上述した導電性パターン形成工程で形成された で導電性パターンが形成された部位であり、 非導電性パターン部とは、上記光触 媒含有層上に上記導電性パターン部が形成された部位以外の、光触媒含有層が表面に露出した部位をいう。

[0128]

本実施態様の非画線部除去工程は、例えば、上記導電性パターン形成工程により形成されたパターン形成体用基板(図2(a))の導電性パターン8領域以外の表面に露出した光触媒含有層からなる非画線部10を除去する工程であり(図2(b))、非画線部10を除去し、基材1を露出させることが可能であれば、その方法等は特に限定されるものではない。

[0129]

この非画線部を除去する具体的な方法としては、アルカリ溶液、またはフッ酸や濃硫酸等の強酸をスプレーにより塗布する方法や、浸漬する方法等が挙げられる。

[0130]

(6) その他

本実施態様においては、上記導電性パターン形成体上に、さらに電気めっきを施すことにより、導電性パターンの膜厚を厚くするようにしてもよい。このようにすることにより、導電性パターンの抵抗を下げることが可能となると同時に、導電性パターンの光触媒含有層への付着強度を向上させることができ、高品質、高精細な配線板とすることができるからである。

[0131]

また、本実施態様においては、得られた導電性パターンの基材に対する密着性 向上等の理由から、得られた導電性パターン上に保護層を形成するようにしても よい。

[0132]

2. 第二実施態様

次に、本発明の導電性パターン形成体の製造方法の第二実施態様について説明 する。本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法は、

基材と、上記基材上に形成され、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に形成され、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触

角の低下する方向に変化する層である濡れ性変化層とからなるパターン形成体用 基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、

上記濡れ性変化層にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記濡れ 性変化層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡れ 性パターン形成工程と、

上記濡れ性パターンが形成された濡れ性変化層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、親液性領域にのみ金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、

上記濡れ性パターンの親液性領域に付着した金属コロイド溶液を固化させて導電性パターンとする導電性パターン形成工程と

を有することを特徴とするものである。

[0133]

このように、本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法においては、濡れ性変化層に対してパターン状にエネルギー照射を行うことにより、容易にエネルギー照射部を親液性領域、エネルギー未照射部を撥液性領域としたパターンを形成することが可能である。このパターン状に形成された親液性領域にのみ、金属コロイド溶液を付着させることが可能となり、これを固化させることにより、容易に導電性パターン形成体を製造することが可能となるのである。

[0134]

このような導電性パターン形成体の製造方法は、例えば図3に示すように、基材1上に光触媒処理層11を形成する(図3(a)参照)。次に、上記光触媒処理層11上に濡れ性変化層12を形成する(図3(b)参照)。この濡れ性変化層12に、図3(c)に示すように、必要とされるパターンが描かれたフォトマスク4を配置し、これを介して紫外光5を照射する。これにより、図3(d)に示すように、濡れ性変化層12表面に、親液性領域6および撥液性領域7とからなる濡れ性パターンが形成される(濡れ性パターン形成工程)。

[0135]

次に、この濡れ性変化層12表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、 、親液性領域6上のみに、金属コロイド溶液を付着させ(金属コロイド溶液塗布 工程)、これを固化することにより、導電性パターンを形成するのである(図3(e)参照、導電性パターン形成工程)。

[0136]

以下、このような本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法について、各 工程ごとに説明する。

[0137]

(1) パターン形成体用基板調製工程

まず、本実施態様におけるパターン形成体用基板調製工程について説明する。 本実施態様のパターン形成体用基板調製工程は、基材と、上記基材上に形成され、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に形成され、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する層である濡れ性変化層とからなるパターン形成体用基板を調製する工程である。以下、各構成について説明する。

[0138]

(光触媒処理層)

本実施態様における光触媒処理層は、少なくとも光触媒を含有するものであり、光触媒処理層がバインダを有する場合は、上記第一実施態様で説明した光触媒含有層と同様であるので、ここでの説明は省略する。ただし、第二実施態様においては、光触媒処理層上の濡れ性は特に変化する必要がないことから、バインダ自体に光触媒が作用することによる濡れ性の変化が生じない場合であっても、第一実施態様のように分解物質を光触媒処理層に含有させる必要がない。また、バインダを有する場合の光触媒処理層の製造方法は、上述した第一実施態様と同様であるので、これについての説明も省略する。

0139

一方、バインダを有さない場合の光触媒処理層の形成方法としては、例えば、スパッタリング法、CVD法、真空蒸着法等の真空製膜法を用いる方法を挙げることができる。真空製膜法により光触媒処理層を形成することにより、均一な膜でかつ光触媒のみを含有する光触媒処理層とすることが可能であり、これにより濡れ性変化層上の濡れ性を均一に変化させることが可能であり、かつ光触媒のみ

からなることから、バインダを用いる場合と比較して効率的に濡れ性変化層上の 濡れ性を変化させることが可能となる。

[0140]

また、光触媒のみからなる光触媒処理層の他の形成方法としては、例えば光触媒が二酸化チタンの場合は、基材上に無定形チタニアを形成し、次いで焼成により結晶性チタニアに相変化させる方法等が挙げられる。ここで用いられる無定形チタニアとしては、例えば四塩化チタン、硫酸チタン等のチタンの無機塩の加水分解、脱水縮合、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラーュープロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタン等の有機チタン化合物を酸存在下において加水分解、脱水縮合によって得ることができる。次いで、400 \mathbb{C} \mathbb

[0141]

(濡れ性変化層)

次に、濡れ性変化層について説明する。本実施態様においては、濡れ性変化層中に光触媒を含有する必要がないことから、経時的に導電性パターンが光触媒の影響を受ける可能性を少なくすることができ、高品質な導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

$[0\ 1\ 4\ 2]$

この濡れ性変化層は、光触媒処理層の作用により濡れ性が変化する層であれば特に限定されるものではないが、上記第一実施態様の光触媒処理層中のバインダと同様の材料で形成することが好ましい。なお、このように上記第一実施態様の光触媒含有層中のバインダと同様の材料で形成した場合の濡れ性変化層の材料および形成方法に関しては、上記第一実施態様と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0143]

本実施態様において、この濡れ性変化層の厚みは、光触媒による濡れ性の変化速度等の関係より、 0.001μ mから 1μ mであることが好ましく、特に好ま

しくは $0.01 \sim 0.1 \mu m$ の範囲内である。

[0144]

本実施態様において上述した成分の濡れ性変化層を用いることにより、隣接する光触媒処理層中の光触媒の作用により、上記成分の一部である有機基や添加剤の酸化、分解等の作用を用いて、エネルギー照射部分の濡れ性を変化させて親液性とし、エネルギー未照射部との濡れ性に大きな差を生じさせることができる。よって、金属コロイド溶液との受容性(親液性)および反撥性(撥液性)を高めることによって、利用価値の高い導電性パターン形成体とすることができる。

[0145]

本実施態様における濡れ性変化層は、エネルギー照射していない部分、すなわち撥液性領域においては、金属コロイド溶液に対する接触角が50°以上、好ましくは60°以上、特に70°以上であることが好ましい。これは、エネルギー照射していない部分は、本実施態様においては撥液性が要求される部分であることから、液体との接触角が小さい場合は、撥液性が十分でなく、後述する金属コロイド溶液塗布工程において金属コロイド溶液を全面に塗布した場合に、導電性パターンを形成しない領域にまで金属コロイド溶液が残存する可能性が生じるため好ましくないからである。

[0146]

また、上記濡れ性変化層は、エネルギー照射された部分、すなわち親液性領域においては、金属コロイド溶液に対する接触角が40°以下、好ましくは30°以下、特に20°以下であることが好ましい。エネルギー照射された部分、すなわち親液性領域における金属コロイド溶液との接触角が高い場合は、後述する金属コロイド溶液の全面塗布に際して、親液性領域においても金属コロイド溶液をはじいてしまう可能性があり、親液性領域上に金属コロイド溶液をパターニングすることが難しくなる可能性があるからである。

[0147]

なお、この濡れ性変化層には、上記第一実施態様における光触媒含有層の説明中「フッ素の含有」の項で記載したものと同様にして同様のフッ素を含有させることができる。

[0148]

(2)濡れ性パターン形成工程

次に、本実施態様の濡れ性パターン形成工程について説明する。本実施態様の濡れ性パターンの形成工程は、上述した濡れ性変化層上に、所定の方向からパターン状にエネルギーを照射することにより、上記濡れ性変化層表面に親液性領域と撥液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する工程である。この濡れ性パターン形成工程における、エネルギーやエネルギーの照射方法等については、上述した第一実施態様の濡れ性パターン形成工程と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0149]

(3) 金属コロイド溶液塗布工程

次に、金属コロイド溶液塗布工程について説明する。本実施態様の金属コロイド溶液塗布工程は、上述した濡れ性パターン形成工程により、親液性領域および 撥液性領域からなる濡れ性パターンのうち、親液性領域のみに金属コロイド溶液 を付着させる工程である。

[0150]

本実施態様の金属コロイド溶液塗布工程の、金属コロイド溶液や塗布方法等については、上述した第一実施態様の金属コロイド溶液塗布工程と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0151]

(4) 導電性パターン形成工程

次に、上述した金属コロイド溶液工程により、濡れ性パターン状の親液性領域のみに付着した金属コロイド溶液を固化させる導電性パターン形成工程が行われる。この導電性パターン形成工程における、金属コロイド溶液を固化させる方法等は、上述した第一実施態様の導電性パターン形成工程と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0152]

(5) 非画線部除去工程

本実施熊様においては、上述した導電性パターン形成工程後に、導電性パター

ンが形成されていない非導電性パターン部を除去する非画線部除去工程を有していてもよい。上述した濡れ性変化層が、導電性である場合には、導電性パターンを有していても、導電性パターン形成体とすることが困難であることから、上記非導電性パターン部を除去することにより、光触媒処理層を露出させ、導電性パターン形成体とするのである。また、本実施態様における非画線部除去工程は、上記濡れ性変化層および光触媒処理層が導電性の材料である場合、濡れ性変化層および光触媒処理層を除去する工程であってもよい。ここで、非導電性パターン部とは、上記濡れ性変化層上に導電性パターンが形成されておらず、濡れ性変化層が表面に露出した部位である。

[0153]

本実施態様における非画線部除去工程についても、上述した第一実施態様の非 画線部除去工程と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0154]

(6) その他

本実施態様においては、上記導電性パターン形成体上に、さらに電気めっきを施すことにより、導電性パターンの膜厚を厚くするようにしてもよい。このようにすることにより、導電性パターンの抵抗を下げることが可能となると同時に、導電性パターンの濡れ性変化層への付着強度を向上させることができ、高品質、高精細な配線板とすることができるからである。

[0155]

また、本実施態様においては、得られた導電性パターンの基材に対する密着性 向上等の理由から、得られた導電性パターン上に保護層を形成するようにしても よい。

[0156]

3. 第三実施熊様

次に、本発明の導電性パターン形成体の製造方法の第三実施態様について説明 する。本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法は、

基材と、上記基材上に形成され、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により

分解除去される層である分解除去層とからなるパターン形成体用基板を調製する パターン形成体用基板調製工程と、

上記分解除去層にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記分解除 去層上に分解除去パターンを形成する分解除去パターン形成工程と、

上記分解除去パターンが形成された分解除去層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、パターン状に金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、

上記パターン状に付着した金属コロイド溶液を固化させて導電性パターンとする 導電性パターン形成工程と

を有することを特徴とするものである。

[0157]

本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法によれば、分解除去層に対して、パターン状にエネルギー照射を行うことにより、分解除去層が光触媒の作用によりパターン状に分解除去されて、表面に凹凸を有するパターンを形成することが可能となる。この凹凸を利用して、例えばインクジェット法等により、金属コロイド溶液を塗布することにより、容易にパターン状に金属コロイド溶液を付着させることが可能となるのである。また、本実施態様の分解除去層は、分解除去層の金属コロイド溶液に対する接触角と、分解除去が除去されて露出する基材の金属コロイド溶液に対する接触角とが異なるものであることが好ましい。これにより、上記凹凸だけでなく、濡れ性の差も利用してパターン状に金属コロイド溶液を付着させることが可能となるからである。

[0158]

このような導電性パターン形成体の製造方法は、例えば図4に示すように、基材1上に光触媒処理層11を形成する(図4(a)参照)。次に、上記光触媒処理層11上に分解除去層13を形成する(図4(b)参照)。この分解除去層13に、図4(c)に示すように、必要とされるパターンが描かれたフォトマスク4を配置し、これを介して紫外光5を照射する。これにより、図4(d)に示すように、分解除去層13がパターン状に分解除去され、分解除去層13が残存する領域および光触媒処理層11露出した領域とからなる分解除去パターンが形成

される(分解除去パターン形成工程)。

[0159]

次に、この光触媒処理層 1 1 が露出した領域に、金属コロイド溶液を塗布することにより、上記領域のみに、金属コロイド溶液を付着させ(金属コロイド溶液 塗布工程)、これを固化することにより、導電性パターン8を形成し、導電性パターン形成体 9 とするのである(図 4 (e)参照、導電性パターン形成工程)。

[0160]

以下、このような本実施態様の導電性パターン形成体の製造方法について、各 工程ごとに説明する。

[0161]

(1) パターン形成体用基板調製工程

まず、本実施態様におけるパターン形成体用基板調製工程について説明する。 本実施態様のパターン形成体用基板調製工程は、基材と、上記基材上に形成され、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される層である分解除去層とからなるパターン形成体用基板を調製する工程である。以下、各構成について説明する。

[0162]

(光触媒処理層)

本実施態様における光触媒処理層は、上記第二実施態様で説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

$[0\ 1\ 6\ 3\]$

(分解除去層)

次に、分解除去層について説明する。本実施態様で用いられる分解除去層は、 エネルギー照射された際に光触媒処理層中の光触媒の作用により、エネルギー照 射された部分の分解除去層が分解除去される層であれば、特に限定されるもので はない。

$[0 \ 1 \ 6 \ 4]$

このように分解除去層は、エネルギー照射した部分が光触媒の作用により分解

除去されることから、現像工程や洗浄工程を行うことなく分解除去層のある部分 と無い部分からなるパターン、すなわち凹凸を有するパターンを形成することが できる。

[0 1 6 5]

なお、この分解除去層は、エネルギー照射による光触媒の作用により酸化分解 され、気化等されることから、現像・洗浄工程等の特別な後処理なしに除去され るものであるが、分解除去層の材質によっては、洗浄工程等を行ってもよい。

[0166]

また、本実施態様に用いられる分解除去層は、凹凸を形成するのみならず、この分解除去層が、上記基材表面と比較して、金属コロイド溶液との接触角が高いことが好ましい。これにより、分解除去層が分解除去され、基材が露出した領域を親液性領域、上記分解除去層が残存する領域を撥液性領域とすることが可能となり、種々のパターンを形成することが可能となるからである。

[0167]

ここで、本実施態様の分解除去層、すなわち撥液性領域においては、金属コロイド溶液に対する接触角が50°以上、好ましくは60°以上、特に70°以上であることが好ましい。これは、エネルギー照射していない部分は、本実施態様においては撥液性が要求される部分であることから、液体との接触角が小さい場合は、撥液性が十分でなく、金属コロイド溶液塗布工程において金属コロイド溶液を全面に塗布した場合に、導電性パターンを形成しない領域にまで金属コロイド溶液が残存する可能性が生じるため好ましくないからである。

$[0\ 1\ 6\ 8]$

また、上記基材、すなわち親液性領域においては、金属コロイド溶液に対する接触角が40°以下、好ましくは30°以下、特に20°以下であることが好ましい。エネルギー照射された部分、すなわち親液性領域における金属コロイド溶液との接触角が高い場合は、金属コロイド溶液を全面に塗布した場合に、親液性領域においても金属コロイド溶液をはじいてしまう可能性があり、親液性領域上に金属コロイド溶液をパターニングすることが難しくなる可能性があるからである。ここで、液体との接触角は、第一実施態様において説明した方法により測定

した値である。

[0169]

本実施態様の分解除去層に用いることができる膜としては、具体的にはフッ素系や炭化水素系の撥液性を有する樹脂等による膜を挙げることができる。これらのフッ素系や炭化水素系の樹脂は、撥液性を有するものであれば、特に限定されるものではなく、これらの樹脂を溶媒に溶解させ、例としてスピンコート法等の一般的な成膜方法により形成することが可能である。

[0170]

また、本実施態様においては、機能性薄膜、すなわち、自己組織化単分子膜、 ラングミュアーブロケット膜、および交互吸着膜等を用いることにより、欠陥の ない膜を形成することが可能であることから、このような成膜方法を用いること がより好ましいといえる。

[0171]

ここで、本実施態様に用いられる自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロケット膜、および交互吸着膜について具体的に説明する。

$[0 \ 1 \ 7 \ 2]$

(i) 自己組織化単分子膜

自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer)の公式な定義の存在を発明者らは知らないが、一般的に自己組織化膜として認識されているものの解説文としては、例えばAbraham Ulmanによる総説 "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", Chemical Review, 96, 1533-1554 (1996)が優れている。本総説を参考にすれば、自己組織化単分子膜とは、適当な分子が適当な基材表面に吸着・結合(自己組織化)した結果生じた単分子層のことと言える。自己組織化膜形成能のある材料としては、例えば、脂肪酸などの界面活性剤分子、アルキルトリクロロシラン類やアルキルアルコキシド類などの有機ケイ素分子、アルカンチオール類などの有機イオウ分子、アルキルフォスフェート類などの有機リン酸分子などが挙げられる。分子構造の一般的な共通性は、比較的長いアルキル鎖を有し、片方の分子末端に基材表面と相互作用する官能基が存在することである。アルキル鎖の部分は分子同士が2次元的にパッキングする際の分子間力の源で

ある。もっとも、ここに示した例は最も単純な構造であり、分子のもう一方の末端にアミノ基やカルボキシル基などの官能基を有するもの、アルキレン鎖の部分がオキシエチレン鎖のもの、フルオロカーボン鎖のもの、これらが複合したタイプの鎖のものなど様々な分子から成る自己組織化単分子膜が報告されている。また、複数の分子種から成る複合タイプの自己組織化単分子膜もある。また、最近では、デンドリマーに代表されるような粒子状で複数の官能基(官能基が一つの場合もある)を有する高分子や直鎖状(分岐構造のある場合もある)の高分子が一層基材表面に形成されたもの(後者はポリマーブラシと総称される)も自己組織化単分子膜と考えられる場合もあるようである。本実施態様は、これらも自己組織化単分子膜に含める。

[0173]

(ii) ラングミュアーブロジェット膜

本実施態様に用いられるラングミュアーブロジェット膜(Langmuir-Blodgett Film)は、基材上に形成されてしまえば形態上は上述した自己組織化単分子膜との大きな相違はない。ラングミュアーブロジェット膜の特徴はその形成方法とそれに起因する高度な2次元分子パッキング性(高配向性、高秩序性)にあると言える。すなわち、一般にラングミュアーブロジェット膜形成分子は気液界面上に先ず展開され、その展開膜がトラフによって凝縮されて高度にパッキングした凝縮膜に変化する。実際は、これを適当な基材に移しとって用いる。ここに概略を示した手法により単分子膜から任意の分子層の多層膜まで形成することが可能である。また、低分子のみならず、高分子、コロイド粒子なども膜材料とすることができる。様々な材料を適用した最近の事例に関しては宮下徳治らの総説"ソフト系ナノデバイス創製のナノテクノロジーへの展望" 高分子 50巻 9月号 644 -647 (2001)に詳しく述べられている。

[0174]

(iii) 交互吸着膜

交互吸着膜(Layer-by-Layer Self-Assembled Film)は、一般的には、最低2個の正または負の電荷を有する官能基を有する材料を逐次的に基材上に吸着・結合させて積層することにより形成される膜である。多数の官能基を有する材料の方

が膜の強度や耐久性が増すなど利点が多いので、最近ではイオン性高分子(高分 子電解質)を材料として用いることが多い。また、タンパク質や金属や酸化物な どの表面電荷を有する粒子、いわゆる"コロイド粒子"も膜形成物質として多用 される。さらに最近では、水素結合、配位結合、疎水性相互作用などのイオン結 合よりも弱い相互作用を積極的に利用した膜も報告されている。比較的最近の交 互吸着膜の事例については、静電的相互作用を駆動力にした材料系に少々偏って いるがPaula T. Hammondによる総説"Recent Explorations in Electrostatic M ultilayer Thin Film Assembly" Current Opinion in Colloid & Interface Sci ence, 4, 430-442 (2000)に詳しい。交互吸着膜は、最も単純なプロセスを例と して説明すれば、正(負)電荷を有する材料の吸着-洗浄-負(正)電荷を有す る材料の吸着ー洗浄のサイクルを所定の回数繰り返すことにより形成される膜で ある。ラングミュアーブロジェット膜のように展開ー凝縮ー移し取りの操作は全 く必要ない。また、これら製法の違いより明らかなように、交互吸着膜はラング ミュアーブロジェット膜のような2次元的な高配向性・高秩序性は一般に有さな い。しかし、交互吸着膜及びその作製法は、欠陥のない緻密な膜を容易に形成で きること、微細な凹凸面やチューブ内面や球面などにも均一に成膜できることな ど、従来の成膜法にない利点を数多く有している。

[0175]

また、分解除去層の膜厚としては、後述するエネルギー照射工程において照射されるエネルギーにより分解除去される程度の膜厚であれば特に限定されるものではない。具体的な膜厚としては、照射されるエネルギーの種類や分解除去層の材料等により大きく異なるものではあるが、一般的には、 $0.001\mu m \sim 1\mu m$ の範囲内、特に $0.01\mu m \sim 0.1\mu m$ の範囲内とすることが好ましい。

[0176]

(2) 分解除去パターン形成工程

次に、本実施態様の分解除去パターン形成工程について説明する。本実施態様の分解除去パターンの形成工程は、上述した分解除去層上に、所定の方向からパターン状にエネルギーを照射することにより、上記分解除去層表面に分解除去層が分解除去されたパターンを形成する工程である。この分解除去パターン形成工

程における、エネルギーやエネルギーの照射方法等については、上述した第一実 施態様の濡れ性パターン形成工程と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0177]

(3) 金属コロイド溶液塗布工程

次に、金属コロイド溶液塗布工程について説明する。本実施態様の金属コロイド溶液塗布工程は、上述した分解除去パターン形成工程により形成された分解除 去パターンに金属コロイド溶液を付着させる工程である。

[0178]

本実施態様の金属コロイド溶液塗布工程の、金属コロイド溶液や塗布方法等については、上述した第一実施態様の金属コロイド溶液塗布工程と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0179]

なお、分解除去層の金属コロイド溶液に対する接触角と、光触媒処理層の金属 コロイド溶液に対する接触角との差が小さい場合には、金属コロイド溶液塗布工 程は、ノズル吐出方式等のパターン状に金属コロイド溶液を塗布する方法により 行うことが好ましい。

[0180]

(4) 導電性パターン形成工程

次に、上述した金属コロイド溶液工程により、パターン状に付着した金属コロイド溶液を固化させる導電性パターン形成工程が行われる。この導電性パターン形成工程における、金属コロイド溶液を固化させる方法等は、上述した第一実施態様の導電性パターン形成工程と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0181]

(5) 非画線部除去工程

本実施態様においては、上述した導電性パターン形成工程後に、導電性パターンが形成されていない非導電性パターン部を除去する非画線部除去工程を有していてもよい。上述した分解除去層が導電性である場合には、導電性パターンを有していても、導電性パターン形成体とすることが困難であることから、残存する分解除去層を除去することにより、光色触媒処理層を露出させ、導電性パターン

形成体とするのである。また、本実施態様における非画線部除去工程は、上記分解除去層および光触媒処理層が導電性の材料である場合、分解除去層および光触媒処理層を除去する工程であってもよい。

[0182]

本実施態様における非画線部除去工程についても、上述した第一実施態様の非画線部除去工程と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0183]

(6) その他

本実施態様においては、上記導電性パターン形成体上に、さらに電気めっきを施すことにより、導電性パターンの膜厚を厚くするようにしてもよい。このようにすることにより、導電性パターンの抵抗を下げることが可能となると同時に、導電性パターンの光触媒処理層への付着強度を向上させることができ、高品質、高精細な配線板とすることができるからである。

[0184]

また、本実施態様においては、得られた導電性パターンの光触媒処理層に対する密着性向上等の理由から、得られた導電性パターン上に保護層を形成するようにしてもよい。

[0185]

B. パターン形成体

次に、本発明のパターン形成体について説明する。本発明のパターン形成体は 、6つの実施態様がある。以下、それぞれのパターン形成体について説明する。

[0186]

1. 第一実施熊様

まず、本発明のパターン形成体の第一実施態様について説明する。本発明のパターン形成体の第一実施態様は、基材と、上記基材上に形成されたエネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する層であり、かつ少なくとも光触媒およびバインダを含有する光触媒含有層と、上記光触媒含有層上に、パターン状に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とするものである。

[0187]

本実施態様の導電性パターン形成体は、上記光触媒含有層を有することにより、少ない工程数で容易に濡れ性の差を利用して導電性パターンを形成することが可能となり、低コストな導電性パターン形成体とすることが可能となる。

[0188]

また本実施態様の場合、光触媒含有層上に導電性パターンが形成されていることから、光触媒含有層の電気抵抗が、 $1\times10^8\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ 、中でも $1\times10^{12}\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ の範囲内であることが好ましい。これにより、優れた導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

[0189]

このような本実施態様の導電性パターン形成体は、例えば図5に示すように、 基材1と、この基材1上に形成された光触媒含有層2と、この光触媒含有層2上 にパターン状に形成された、導電性パターン8とを有するものである。

[0190]

本実施態様に用いられる、光触媒含有層、基材、金属コロイド溶液、導電性パターン形成方法等は、上述した「A. 導電性パターン形成体の製造方法」における第一実施態様で説明したものを用いることが可能であるので、ここでの説明は省略する。

[0191]

2. 第二実施態様

次に、本発明の導電性パターン形成体の第二実施態様について説明する。本発明の導電性パターン形成体の第二実施態様は、基材と、上記基材上にパターン状に形成された、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する層であり、かつ少なくとも光触媒およびバインダを含有する光触媒含有層と、上記光触媒含有層上に、金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とするものである。

[0192]

本実施態様の導電性パターン形成体は、上記光触媒含有層を有することにより

、容易に濡れ性の差を利用して導電性パターンを形成することが可能となり、低コストな導電性パターン形成体とすることが可能となる。また、本実施態様によれば、光触媒含有層が、パターン状に形成されていることにより、導電性パターンが形成されていない領域は、基材が露出している。これにより、上記光触媒含有層が、比較的導電性を有する場合にも、導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。この場合、基材の電気抵抗が、 $1\times10^8\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ 、中でも $1\times10^{12}\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ の範囲内であることが好ましい。これにより、優れた導電性パターン形成体とすることが可能となるからである。

[0193]

このような本実施態様は、例えば図6に示すように、基材1と、この基材1上 にパターン状に形成された光触媒含有層2と、この光触媒含有層2上に形成され た導電性パターン8とを有するものである。

[0194]

本実施態様に用いられる、光触媒含有層、基材、金属コロイド溶液、導電性パターン形成方法等は、上述した「A. 導電性パターン形成体の製造方法」における第一実施態様で説明したものを用いることが可能であるので、ここでの説明は省略する。

[0195]

3. 第三実施態様

次に、本発明の導電性パターン形成体の第三実施態様について説明する。本発明の導電性パターン形成体の第三実施態様は、基材と、上記基材上に少なくとも 光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に、エネルギー照射部 分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する濡れ性変化層と、上記濡れ 性変化層上にパターン状に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された 金属組成物とを有することを特徴とするものである。

[0196]

本実施態様の導電性パターン形成体は、上記濡れ性変化層を有することにより 、容易に親液性の差を利用して、金属コロイド溶液をパターン状に高精細に付着 させることが可能となる。また、上記光触媒処理層および導電性パターンが直接接触しないことから、経時的に導電性パターンが光触媒の影響を受ける可能性が低く、高品質な導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

[0197]

また本実施態様の場合、濡れ性変化層上に導電性パターンが形成されていることから、濡れ性変化層の電気抵抗が、 $1\times10^8\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ 、中でも $1\times10^{12}\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ の範囲内であることが好ましい。これにより、優れた導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

[0198]

このような本実施態様の導電性パターン形成体は、例えば図7に示すように、 基材1と、この基材1上に形成された光触媒処理層11と、この光触媒処理層1 1上に形成された濡れ性変化層12と、さらにこの濡れ性変化層12上にパターン状に形成された導電性パターン8とを有するものである。

[0199]

本実施態様に用いられる、光触媒処理層、濡れ性変化層、基材、金属コロイド溶液、導電性パターン形成方法等は、上述した「A. 導電性パターン形成体の製造方法」における第二実施態様で説明したものを用いることが可能であるので、ここでの説明は省略する。

[0200]

4. 第四実施態様

次に、本発明の導電性パターン形成体の第四実施態様について説明する。本実施態様の導電性パターン形成体は、基材と、上記基材上に少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上にパターン状に形成された、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する濡れ性変化層と、上記濡れ性変化層上に金属コロイド溶液を固化させることにより形成された金属組成物とを有することを特徴とするものである。

[0201]

本実施態様によれば、上記濡れ性変化層を有することにより、容易に親液性の

差を利用して、金属コロイド溶液をパターン状に高精細に付着させることが可能となる。また、上記光触媒処理層および導電性パターンが直接接触しないことから、経時的に導電性パターンが光触媒の影響を受ける可能性が低く、高品質な導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

[0202]

さらに、本実施態様によれば、濡れ性変化層が、パターン状に形成されていることにより、導電性パターンが形成されていない領域は、光触媒処理層が露出している。これにより、上記濡れ性変化層が、比較的導電性を有する場合にも、導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。この場合、光触媒処理層の電気抵抗が、 $1\times10^8\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ 、中でも $1\times10^1\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ 、中でも $1\times10^1\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ 、であることが好ましい。これにより、優れた導電性パターン形成体とすることが可能となるからである。

[0203]

このような本実施態様の導電性パターン形成体は、図8に示すように、基材1と、この基材1上に形成された光触媒処理層11と、この光触媒処理層11上にパターン状に形成された濡れ性変化層12と、このパターン状に形成された濡れ性変化層12上に形成された導電性パターン8とを有するものである。

[0204]

本実施態様に用いられる、光触媒処理層、濡れ性変化層、基材、金属コロイド溶液、導電性パターン形成方法等は、上述した「A. 導電性パターン形成体の製造方法」における第二実施態様で説明したものを用いることが可能であるので、ここでの説明は省略する。

[0205]

5. 第五実施態様

次に、本発明の導電性パターン形成体の第五実施態様について説明する。本実施態様の導電性パターン形成体は、基材と、上記基材上にパターン状に形成された、少なくとも光触媒が含有された光触媒処理層と、上記光触媒処理層上に形成されたエネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する濡れ性変化層と、上記濡れ性変化層上に金属コロイド溶液を固化させることにより

形成された金属組成物とを有することを特徴とするものである。

[0206]

本実施態様によれば、上記濡れ性変化層を有することにより、容易に親液性の差を利用して、金属コロイド溶液をパターン状に高精細に付着させることが可能となる。また、上記光触媒処理層および導電性パターンが直接接触しないことから、経時的に導電性パターンが光触媒の影響を受ける可能性が低く、高品質な導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。さらに、本実施態様の導電性パターン形成体は、上記光触媒処理層が上記基材上にパターン状に形成され、その光触媒処理層上に濡れ性変化層が形成されている。さらにその濡れ性変化層上に導電性パターンが形成されていることから、導電性パターンが形成されていない部分は、基材が露出している。これにより、光触媒処理層および濡れ性変化層が、導電性の材料により形成されている場合であっても、導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。この場合、基材の電気抵抗が、1×108の・cm~1×1018の・cm~1×1018の・cm~1×1018の・cm~1×1018の・cm~1×1018の・cm~1×1018の・cm~1×1018の・cm~1×10180・cm~1×10

[0207]

このような本実施態様の導電性パターン形成体は、例えば図9に示すように、 基材1と、この基材1上にパターン状に形成された光触媒処理層11と、この光 触媒処理層11上に形成された濡れ性変化層12と、この濡れ性変化層12上に 形成された導電性パターン8とを有するものである。

[0208]

本実施態様に用いられる、光触媒処理層、濡れ性変化層、基材、金属コロイド溶液、導電性パターン形成方法等は、上述した「A. 導電性パターン形成体の製造方法」における第二実施態様で説明したものを用いることが可能であるので、ここでの説明は省略する。

[0209]

6. 第六実施態様

次に、本発明の導電性パターン形成体の第六実施態様について説明する。本発



明の導電性パターン形成体の第六実施態様は、基材と、上記基材上に少なくとも 光触媒が含有された光触媒処理層と、前記光触媒処理層上に、エネルギー照射に 伴う光触媒の作用により分解除去される層である分解除去層と、前記分解除去層 が分解除去された光触媒処理層上にパターン状に金属コロイド溶液を固化させる ことにより形成された金属組成物とを有することを特徴とするものである。

[0210]

本実施態様の導電性パターン形成体は、上記分解除去層を有することにより、 例えばインクジェット法等により、容易に表面の凹凸を利用して、金属コロイド 溶液をパターン状に付着させることが可能となるのである。また、本実施態様の 分解除去層は、分解除去層の金属コロイド溶液に対する接触角と、分解除去が除 去されて露出する基材の金属コロイド溶液に対する接触角とが異なるものである ことが好ましい。これにより、上記凹凸だけでなく、濡れ性の差も利用してパタ ーン状に金属コロイド溶液を付着させることが可能となり、これにより容易にパ ターン形成体とすることが可能となるからである。

[0211]

また本実施態様の場合、光触媒処理層上に導電性パターンが形成されていることから、光触媒処理層の電気抵抗が、 $1\times10^8\,\Omega\cdot c$ m、中でも $1\times10^{12}\,\Omega\cdot c$ m~ $1\times10^{18}\,\Omega\cdot c$ mの範囲内であることが好ましい。

[0212]

また、導電性パターンの周囲に、分解除去層が存在していることから、この分解除去層の電気抵抗が、 $1\times10^8\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ 、中でも $1\times10^{12}\,\Omega\cdot c\,m\sim1\times10^{18}\,\Omega\cdot c\,m$ の範囲内であることが好ましい。これにより、優れた導電性パターン形成体とすることが可能となるのである。

[0213]

本実施態様の分解除去層は、例えば図10に示すように、基材1上に光触媒処理層11が形成され、この光触媒処理層11上に分解除去層13が形成されており、この分解除去層13が分解除去された部分の光触媒処理層11上に導電性パターン8が形成されたものである。

[0214]

本実施態様に用いられる、光触媒処理層、分解除去層、基材、金属コロイド溶液、導電性パターン形成方法等は、上述した「A. 導電性パターン形成体の製造方法」における第三実施態様で説明したものを用いることが可能であるので、ここでの説明は省略する。

[0215]

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

[0216]

【実施例】

以下、本発明について、実施例を通じてさらに詳述する。

[0217]

[実施例1]

イソプロピルアルコール30gにフルオロアルキルシランが主成分であるMF-160E(商品名、トーケムプロダクツ(株)製)0.4gとトリメトキシメチルシラン(東芝シリコーン(株)製、商品名TSL8113)3gと光触媒である二酸化チタンの水分散体であるSTS-01(商品名、石原産業(株)製)20gとを混合し、100 $\mathbb C$ で20 分間攪拌し、光触媒含有層形成用組成物とした。

[0218]

青板ガラス上に上記組成物をスピンコーターにより塗布し、120℃で10分間の 乾燥処理を行うことにより、厚さ0.2μmの光触媒含有層を形成した。

[0219]

100 μ mのライン&スペースのフォトマスクを用いて露光(365nm 500mJ/cm 2)し、光触媒含有層表面に親液性領域を形成した。

[0220]

未露光部、すなわち撥液性領域における銀コロイド水溶液(濃度20wt%)に対する接触角は72°であり、露光部、すなわち親液性領域における接触角は9°

であった。

[0221]

上記基板を銀コロイド水溶液(濃度20wt%)に浸漬し、10mm/sec.で引き上げることにより、親液性領域上にのみ上記銀コロイド水溶液がパターン状に付着していた。この銀コロイド水溶液のパターンを300℃で20分間加熱することにより基板上に銀がパターニングされた導電性パターン形成体を得た。

[0222]

[実施例2]

イソプロピルアルコール30gにフルオロアルキルシランが主成分であるMF-160E (商品名、トーケムプロダクツ(株)製)0.4gとトリメトキシメチルシラン(東 芝シリコーン(株)製、商品名TSL8113)3gと光触媒である二酸化チタンの水分 散体であるSTS-01(商品名、石原産業(株)製)20gとを混合し、100℃で20分間 攪拌し、光触媒含有層形成用組成物とした。

[0223]

青板ガラス上に上記組成物をスピンコーターにより塗布し、120℃で10分間の 乾燥処理を行うことにより、厚さ0.2μmの光触媒含有層を形成した。

[0224]

100 μ mのライン&スペースのフォトマスクを用いて露光 (365nm 300mJ/cm 2) し、光触媒含有層表面に親液性領域を形成した。

[0225]

未露光部、すなわち撥液性領域における銀コロイド水溶液(濃度20wt%)に対する接触角は72°であり、露光部、すなわち親液性領域における接触角は30°であった。

[0226]

上記基板を銀コロイド水溶液(濃度20wt%)に浸漬し、10mm/sec.で引き上げることにより、親液性領域上にのみ上記銀コロイド水溶液がパターン状に付着していた。この銀コロイド水溶液のパターンを300℃で20分間加熱することにより基板上に銀がパターニングされた導電性パターン形成体を得た。

[0227]

「実施例3]

実施例1と同様にして光触媒含有層を形成し、パターン状に露光を行うことにより、光触媒含有層表面に親液性領域を形成した。

[0228]

未露光部、すなわち撥液性領域における銀コロイド水溶液(濃度50wt%)に対する接触角は78°であり、露光部、すなわち親液性領域における接触角は11°であった。

[0229]

上記基板を銀コロイド水溶液(濃度 5 0wt%)に浸漬し、10mm/sec.で引き上げることにより、親液性領域上にのみ上記銀コロイド水溶液がパターン状に付着していた。この銀コロイド水溶液のパターンを 3 0 0 ℃で 2 0 分間加熱することにより基板上に銀がパターニングされた導電性パターン形成体を得た。

[0230]

「比較例1]

イソプロピルアルコール30gにフルオロアルキルシランが主成分であるMF-160E (商品名、トーケムプロダクツ(株)製)0.4gとトリメトキシメチルシラン(東 芝シリコーン(株)製、商品名TSL8113)3gと光触媒である二酸化チタンの水分 散体であるSTS-01(商品名、石原産業(株)製)20gとを混合し、100℃で20分間 攪拌し、光触媒含有層形成用組成物とした。

[0231]

青板ガラス上に上記組成物をスピンコーターにより塗布し、120℃で10分間の 乾燥処理を行うことにより、厚さ0.2μmの光触媒含有層を形成した。

[0232]

1 0 0 μ mのライン&スペースのフォトマスクを用いて露光 (365nm 100mJ/cm²) し、光触媒含有層表面に親液性領域を形成した。

[0233]

未露光部、すなわち撥液性領域における銀コロイド水溶液(濃度20wt%)に対する接触角は72°であり、露光部、すなわち親液性領域における接触角は47°であった。

[0.234]

上記基板を銀コロイド水溶液 (濃度20wt%) に浸漬し、10mm/sec. で引き上げたが、親液性領域を含む全面において銀コロイド水溶液をはじいてしまい、導電性パターン形成体を得ることはできなかった。

[0235]

「比較例2]

イソプロピルアルコール30gにトリメトキシメチルシラン(東芝シリコーン (株)製、商品名TSL8113)3gと光触媒である二酸化チタンの水分散体であるS TS-01(商品名、石原産業(株)製)20gとを混合し、100℃で20分間攪拌し、フッ素を含有しない光触媒含有層形成用組成物とした。

[0236]

青板ガラス上に上記組成物をスピンコーターにより塗布し、120℃で10分間の 乾燥処理を行うことにより、厚さ0.2μmの光触媒含有層を形成した。

[0237]

 $100 \mu \text{ m}$ のライン&スペースのフォトマスクを用いて露光(365nm 500mJ/cm 2)し、光触媒含有層表面に親液性領域を形成した。

[0238]

未露光部、すなわち撥液性領域における銀コロイド水溶液(濃度20wt%)に対する接触角は45°であり、露光部、すなわち親液性領域における接触角は10°であった。

[0239]

上記基板を銀コロイド水溶液 (濃度20wt%) に浸漬し、10mm/sec.で引き上げたが、撥液性領域を含む全面において、銀コロイド水溶液がコーティングされてしまい、導電性パターン形成体を得ることができなかった。

[0240]

「実施例4〕

実施例1と同様にして光触媒含有層を形成し、パターン状に露光を行った後、 銀コロイド液により導電性パターンを形成し、導電性パターン形成体を得た。次 に、上記導電性パターンが形成された基板をPH13の水酸化カリウムが主成分 であるアルカリ水溶液に 2 分間浸漬し、その後、水によって 5 分間リンスし非画 線部を除去した。

[0241]

[実施例5]

イソプロピルアルコール30gとトリメトキシメチルシラン(GE東芝シリコーン(株)製、TSL8113)3gと光触媒無機コーティング剤であるST-K03(石原産業(株)製)20gとを混合し、100℃で20分間撹拌した。これをイソプロピルアルコールにより3倍に希釈し光触媒処理層用組成物とした

[0242]

上記光触媒処理層用組成物を、ガラス基板上にスピンコーターにより塗布し、 150℃で10分間の乾燥処理を行うことにより、透明な光触媒処理層(厚み0 .15μm)を形成した。

[0243]

次に、ポリカーボネートが主成分のユーピロン Z 4 0 0 (三菱ガス化学製) 2 gをジクロロメタン 3 0 gと 1, 1, 2 ートリクロロエタン 7 0 gとに溶解し、分解層除去層用組成物とした。上記分解除去層用組成物を、上記光触媒処理層上にスピンコーターにより塗布し、100℃で60分間の乾燥処理を行うことにより、透明な分解除去層(厚み 0.01 μ m)を形成し、パターン形成体用基板を得た。

[0244]

次に、このパターン形成体用基板を、 100μ mのライン&スペースのフォトマスクを用いて高圧水銀ランプにより露光(365nm 500mJ/cm²)し、分解除去層を分解除去し親液性領域をパターン状に形成した。

[0245]

このとき、未露光部及び親液性領域と銀コロイド溶液(濃度20%)との接触角を接触角測定器(協和界面科学(株)製CA-Z型)を用いて測定(マイクロシリンジから液滴を滴下して30秒後)した結果、それぞれ、65°と6°であった。

[0246]

次に、インクジェット装置を用いて、銀コロイド溶液(濃度20%)を、親液 性領域に付着させ、これに300℃60分の処理を行い硬化させた。

[0247]

「実施例6]

イソプロピルアルコール30gとトリメトキシメチルシラン(GE東芝シリコーン(株)製、TSL8113)3gと光触媒無機コーティング剤であるST-K03(石原産業(株)製)20gとを混合し、100℃で20分間撹拌した。これをイソプロピルアルコールにより3倍に希釈し光触媒処理層用組成物とした

[0248]

上記光触媒処理層用組成物を、ガラス基板上にスピンコーターにより塗布し、 150℃で10分間の乾燥処理を行うことにより、透明な光触媒処理層(厚み0 .15μm)を形成した。

[0249]

次に、イソプロピルアルコール30gとフルオロアルキルシラン(GE東芝シリコーン(株))とテトラメトキシシラン(GE東芝シリコーン(株))3gと0.5規定塩酸2.5gとを混合し8時間攪拌した。これをイソプロピルアルコールにより100倍に希釈し濡れ性変化層用組成物とした。

[0250]

上記濡れ性変化層用組成物を、上記光触媒処理層上にスピンコーターにより塗布し、150℃で10分間の乾燥処理を行うことにより、透明な濡れ性変化層(厚み0.1μm)を形成し、パターン形成体用基板を得た。

[0251]

次に、このパターン形成体用基板を、 100μ mのライン&スペースのフォトマスクを用いて高圧水銀ランプにより露光(365nm 500mJ/cm²)し、親液性領域をパターン状に形成した。

[0252]

このとき、未露光部及び親液性領域と銀コロイド溶液(濃度20%)との接触

角を接触角測定器(協和界面科学(株)製CA-Z型)を用いて測定(マイクロシリンジから液滴を滴下して30秒後)した結果、それぞれ、80°と8°であった。

[0253]

次に、インクジェット装置を用いて、銀コロイド溶液(濃度20%)を、親液性領域に付着させ、これに300℃60分の処理を行い硬化させた。

[0254]

次に、上記導電性パターンが形成された基板をPH13の水酸化カリウムが主成分であるアルカリ水溶液に5分間浸漬し、その後、水によって5分間リンスし非画線部の濡れ性変化層と光触媒処理層を除去した。

[0255]

【発明の効果】

本発明によれば、例えばディップコート法等を用いて金属コロイド溶液を全面に付着させる処理を行うことにより、容易に金属コロイド溶液を光触媒含有層上にパターン状に形成することが可能であり、これを固化させれば高精細な導電性パターンとすることができる。よって、簡便な工程で精度良く高精細な導電性パターンを形成することができるので、低コストで高精細な導電性パターンを形成することができるといった効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の導電性パターン形成体の製造方法の一例を示す工程図である。

【図2】

本発明の導電性パターン形成体の製造方法の非画線部除去工程の一例を示す工程図である。

【図3】

本発明の導電性パターン形成体の製造方法の他の例を示す工程図である。

【図4】

本発明の導電性パターン形成体の製造方法の他の例を示す工程図である。

図5

ページ: 66/E

本発明の導電性パターン形成体の一例を示す概略断面図である。

【図6】

本発明の導電性パターン形成体の他の例を示す概略断面図である。

【図7】

本発明の導電性パターン形成体の他の例を示す概略断面図である。

【図8】

本発明の導電性パターン形成体の他の例を示す概略断面図である。

【図9】

本発明の導電性パターン形成体の他の例を示す概略断面図である。

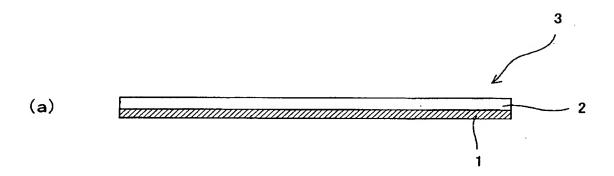
【図10】

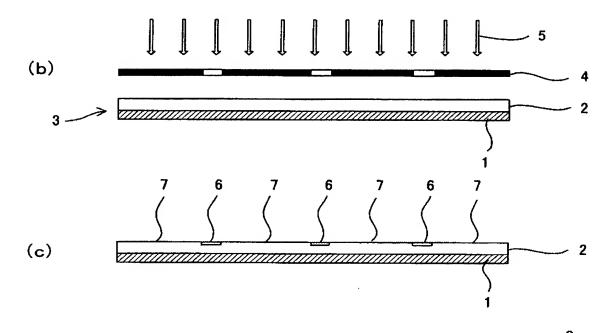
本発明の導電性パターン形成体の他の例を示す概略断面図である。

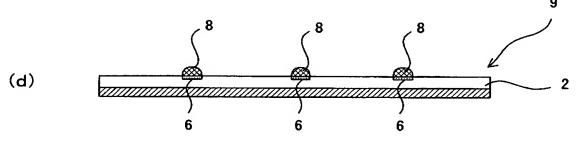
【符号の説明】

- 1 … 基材
- 2 … 光触媒含有層
- 3 ・・・・パターン形成体用基板
- 6 … 親液性領域
- 7 … 撥液性領域
- 9 … 導電性パターン形成体
- 10… 非画線部
- 11… 光触媒処理層
- 12… 濡れ性変化層
- 13… 分解除去層

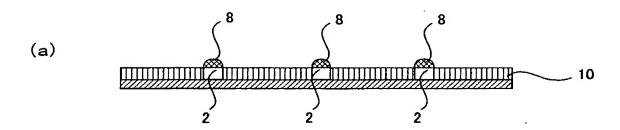


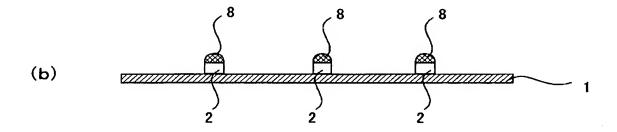




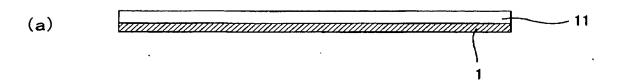


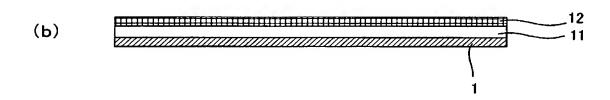
【図2】

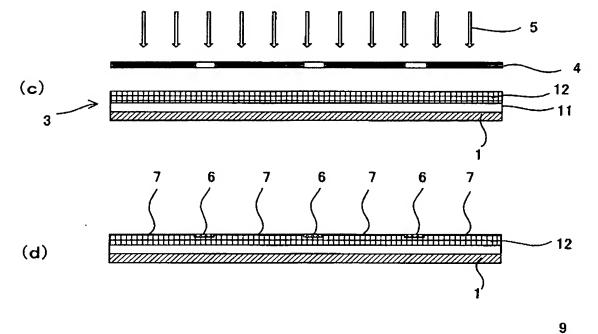


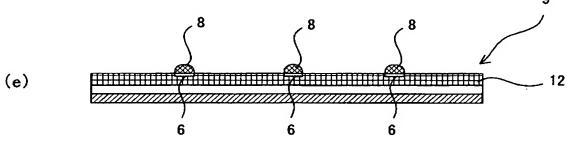


【図3】

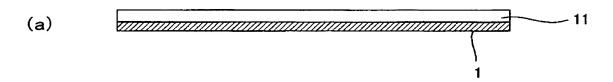


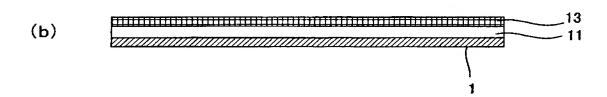


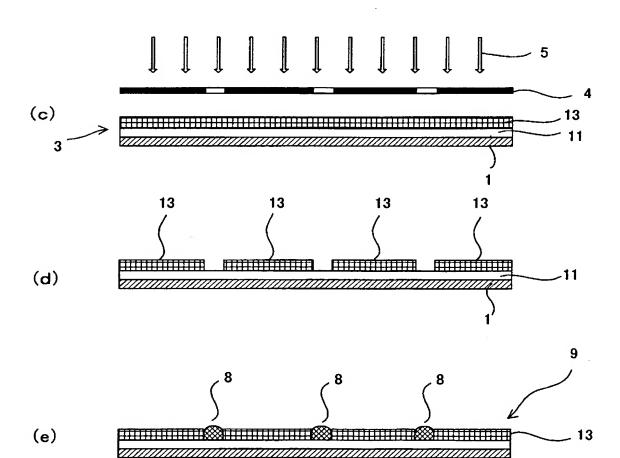




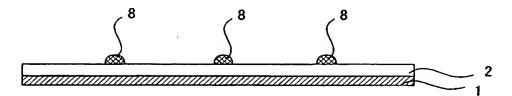
[図4]



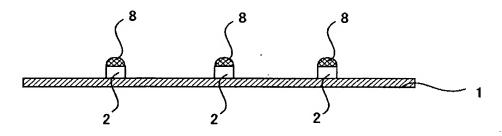




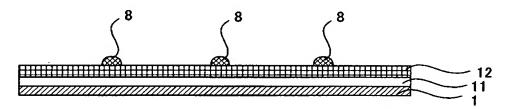
【図5】



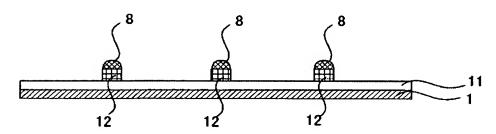
【図6】



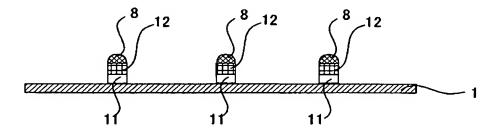
【図7】



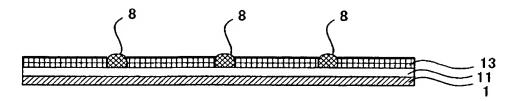
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、高精細なパターンを形成することが可能であり、かつ簡便な工程で形成が可能であり、さらに廃液処理といった問題のない導電性パターンの製造方法を提供することを主目的とするものである。

【解決手段】 上記目的を達成するために、本発明は、基材と、上記基材上に形成され、光触媒およびバインダを有し、エネルギー照射部分の濡れ性が液体の接触角の低下する方向に変化する光触媒含有層とからなるパターン形成体用基板を調製するパターン形成体用基板調製工程と、上記光触媒含有層上にパターン状にエネルギーを照射することにより、上記光触媒含有層上に撥液性領域と親液性領域とからなる濡れ性パターンを形成する濡れ性パターン形成工程と、上記濡れ性パターンが形成された光触媒含有層表面に、金属コロイド溶液を塗布することにより、親液性領域にのみ金属コロイド溶液を付着させる金属コロイド溶液塗布工程と、上記濡れ性パターンの親液性領域に付着した金属コロイド溶液を固化させて導電性パターンとする導電性パターン形成工程とを有することを特徴とする導電性パターン形成体の製造方法を提供することにより上記課題を解決する。

【選択図】 図1

特願2002-249604

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月27日

住 所

新規登録

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社